

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE DISRUPTORES  
ENDOCRINOS DETECTADOS EN AGUA RESIDUAL MUNICIPAL  
UTILIZANDO EL CATALIZADOR Fe-BiOBr-N BAJO RADIACIÓN VISIBLE**

**Por**

**M.C. KHIRBET LÓPEZ VELÁZQUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con  
Orientación en Química Analítica Ambiental**

---

**Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**  
**Directora de tesis**

**Agosto 2021**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE DISRUPTORES  
ENDOCRINOS DETECTADOS EN AGUA RESIDUAL MUNICIPAL  
UTILIZANDO EL CATALIZADOR Fe-BiOBr-N BAJO RADIACIÓN VISIBLE**

**Aprobación de Tesis**

---

**Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**

Presidente

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz**

Secretario

---

**Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa**

Vocal 1

---

**Dr. Azael Martínez de la Cruz**

Vocal 2

---

**Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro**

Vocal 3

---

**Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano**

Suplente

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE DISRUPTORES  
ENDOCRINOS DETECTADOS EN AGUA RESIDUAL MUNICIPAL  
UTILIZANDO EL CATALIZADOR Fe-BiOBr-N BAJO RADIACIÓN VISIBLE**

**Revisores**

---

**Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**  
**Directora de Tesis**

---

**Dr. Jorge Luis Guzmán Mar**  
**Co-Director de Tesis**

---

**Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano**  
**Tutora 01**

---

**Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa**  
**Tutor 02**

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz**  
**Tutor 03**

# RESUMEN

M. C. Khirbet López Velázquez

Fecha de Graduación: Agosto 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE DISRUPTORES ENDOCRINOS DETECTADOS EN AGUA RESIDUAL MUNICIPAL UTILIZANDO EL CATALIZADOR Fe-BiOBr-N BAJO RADIACIÓN VISIBLE.

Número de páginas: 164

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias  
con Orientación en Química Analítica  
Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

## **Propósito y método del estudio:**

En este trabajo se estudió la degradación fotocatalítica de una mezcla de disruptores endocrinos (DE) detectados en plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) en el Área Metropolitana de Monterrey (AMM). Los DE estudiados fueron el  $17\beta$ -estradiol (E2),  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), bisfenol A (BPA), 4-nonilfenol (4NP) y 4-tert-octilfenol (4TOP) y su detección se realizó mediante extracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (SPE/GC-MS). Posteriormente, se sintetizaron los fotocatalizadores xFe-BiOBr-yN y se evaluaron en la degradación de BPA, destacando BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N como los más eficientes. Finalmente, estos tres materiales se emplearon en la degradación de la mezcla de E2, EE2, BPA y 4TOP (5mg/L cada uno) y se estudió su estabilidad, la reducción de la toxicidad de la mezcla y las principales especies reactivas involucradas en la degradación de los contaminantes.

### Contribuciones y Conclusiones:

Los DE seleccionados se detectaron entre 0.01 y 450 ng/L en los influentes de las PTAR. En los efluentes, el rango de concentración de los DE osciló entre 0.8 y 26.8 ng/L, siendo EE2 y 4TOP los más frecuentes. Con respecto a los materiales xFe-BiOBr-yN, la incorporación de Fe en BiOBr mejoró la absorción de luz visible y redujo el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ); sin embargo, la presencia de N en los semiconductores BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N (0.5 g/L) favoreció la degradación (>94%) y mineralización de BPA (58.2 - 60.2%) bajo radiación visible, lo cual se atribuyó al incremento el área superficial específica y a la efectiva separación de las cargas fotogeneradas. La degradación completa de la mezcla de E2, EE2, BPA y 4TOP se logró con el material BiOBr-20N bajo radiación solar simulada, alcanzando 53.3% de mineralización y la reducción del 50% de la toxicidad. Además, este material mostró excelente estabilidad fotocatalítica y se identificó a  $O_2^{\bullet-}$  y  $h^+$  como las principales especies reactivas fotogeneradas.



M.C. Khirbet López Velázquez  
Alumno



Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Directora de tesis

**Presentado por:**  
**M. C. Khirbet López Velázquez**

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez y codirección del Dr. Jorge Luis Guzmán Mar. Los análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se realizaron en colaboración con el Grupo de Investigación de Química Analítica y Ambiental del Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Hugo A. Saldarriaga Noreña.

Esta investigación fue financiada por el Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT-UANL, CE868-19, CE1296-20, CE-1707-21).

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi Dios por la vida, por la familia y por permitirme culminar esta etapa en mi desarrollo profesional.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LaFEAM), por aceptarme como estudiante y permitirme desarrollar mis habilidades y gusto por la investigación. Así mismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca concedida durante la realización de los estudios de doctorado (becario 736037).

En especial, agradezco a mis directores de tesis, a la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez y al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar por todo el apoyo brindado a lo largo de estos años, por el respaldo total y el acompañamiento constante. Dra. Mine, gracias por haber creído en mí y por todo el apoyo recibido durante estos años.

Al Dr. Hugo A. Saldarriaga Noreña y Dr. Mario A. Murillo Tovar, del Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, su colaboración fue de suma importancia en el desarrollo de esta tesis. Así mismo, agradezco a la Dra. Gemma I. Turnes Palomino y Dr. Carlos Palomino Cabello, de la Universidad de las Islas Baleares, por el apoyo y asesoría durante la estancia internacional.

Expreso mi gratitud a Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM) por las facilidades brindadas para la recolección de las muestras de agua residual.

También, quiero agradecer a los integrantes de mi comité tutorial, Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano, Dr. Juan M. Alfaro Barbosa y Dr. Edgar J. Ruiz Ruiz, por su acompañamiento en las evaluaciones semestrales, por sus consejos y contribuciones a este trabajo. Así mismo, agradezco al Dr. Sergio A. Obregón Alfaro y Dr. Azael Martínez de la Cruz por su valiosos comentarios a este escrito.

## DEDICATORIA

A mis padres, Eugenio y Adela. De igual forma a mis hermanos, Ugarit, Kady y Yeltsin. Ustedes son parte fundamental de mi vida, los amo.

A ti Marina, mi esposa, mi compañera de vida. Por todo tu amor y el apoyo que me ha impulsado a seguir adelante. Mi cielo, lo logramos!

A todos aquellos que me han ayudado durante estos años, que me han brindado su amistad y han hecho más ligera la estancia lejos de casa.

Y a los que ya no están entre nosotros, Adriel, Otoniel, Israel, Pablo, Adelaido y Eduardo. Los recordaré con mucho cariño.



# CONTENIDO

RESUMEN.....	IV
Índice de figuras.....	XIII
Índice de tablas.....	XVI
Nomenclatura .....	XVIII
 CAPÍTULO 1.....	 1
Introducción.....	1
1.2 Marco teórico .....	4
1.2.1 Contaminantes emergentes .....	4
1.2.2 Disruptores endocrinos .....	5
1.2.3 DE frecuentes en el ambiente .....	8
1.2.3.1 17 $\beta$ -estradiol y 17 $\alpha$ -etinilestradiol .....	9
1.2.3.2 Bisfenol A .....	11
1.2.3.3 4-nonilfenol y 4-tert-octilfenol.....	12
1.2.4 Legislación ambiental de los DE .....	15
1.2.5 Técnicas analíticas para la determinación de DE en agua .....	17
1.2.5.1 Extracción de DE en agua .....	17
1.2.5.2 Detección y cuantificación de DE en agua, análisis instrumental .....	19
1.2.6 Métodos de tratamiento de agua residual.....	23
1.2.6.1 Procesos convencionales .....	23
1.2.6.2 Procesos avanzados de oxidación .....	24
1.2.6.3 Fotocatálisis heterogénea .....	25
1.2.6.4 BiOBr como fotocatalizador .....	27
1.2.6.5 Modificación de BiOBr con Fe y N .....	29
1.3 Antecedentes.....	30
1.3.1 Determinación de DE en México .....	30

1.3.2 Eliminación de DE en agua mediante FH .....	33
1.3.3 Actividad fotocatalítica de BiOBr modificado con Fe y N .....	33
1.4 Análisis crítico de la literatura .....	35
1.5 Aportación científica.....	36
1.6 Hipótesis.....	36
1.7 Objetivo general del proyecto .....	36
1.7.1 Objetivos específicos.....	36
 CAPÍTULO 2.....	 38
Determinación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP en PTAR del AMM.....	38
2.1 Área de estudio .....	39
2.2 Materiales y métodos.....	39
2.2.1 Reactivos.....	39
2.2.2 Recolección de las muestras .....	40
2.2.3 Preparación de las muestras.....	43
2.2.4 Análisis de los DE mediante GC-MS y control de calidad .....	44
2.2.5 Análisis estadísticos.....	47
2.3 Resultados y discusión.....	48
2.3.1 Parámetros del calidad del agua en las PTAR.....	48
2.3.2 Desempeño del método SPE/GC-MS.....	51
2.3.3 Presencia de los DE en PTAR del AMM.....	53
2.3.3.1. Comportamiento de los estrógenos E2 y EE2 .....	58
2.3.3.2. Comportamiento del plastificante BPA .....	59
2.3.3.3 Comportamiento de los alquilfenoles 4NP y 4TOP .....	60
2.3.4 Efecto estacional en la eliminación de los DE .....	61
2.3.5 Correlación entre los DE y las características del agua residual en las PTAR.....	63
2.4 Conclusiones de la etapa I .....	68

CAPÍTULO 3.....	69
Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales xFe-BiOBr-yN.....	69
3.1. Materiales y métodos.....	70
3.1.1 Reactivos.....	70
3.1.2 Síntesis de los materiales .....	70
3.1.3 Caracterización.....	73
3.1.4 Evaluación fotocatalítica .....	74
3.1.5 Cuantificación de BPA por HPLC .....	75
3.1.6 Análisis estadísticos.....	77
3.2 Resultados y discusión.....	77
3.2.1 Caracterización.....	77
3.2.1.1 Análisis DRX.....	77
3.2.1.2 Análisis Raman y FT-IR .....	80
3.2.1.3 Análisis SEM-EDX .....	82
3.2.1.4 Análisis adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	84
3.2.1.5 Análisis XPS .....	87
3.2.1.6 Análisis UV-Vis/DRS y PL.....	89
3.2.2 Evaluación fotocatalítica, degradación de BPA.....	93
3.2.3 Análisis estadístico.....	98
3.3 Conclusiones de la etapa II.....	102
 CAPÍTULO 4.....	 103
Degradación de una mezcla de DE utilizando los mejores catalizadores xFe-BiOBr-yN.....	103
4.1 Materiales y métodos.....	104
4.1.1 Reactivos.....	104

4.1.2 Cuantificación de la mezcla de DE .....	104
4.1.3 Degradación fotocatalítica de la mezcla de DE .....	105
4.1.4 Evaluación de la toxicidad del efluente .....	105
4.1.5 Estabilidad del catalizador .....	106
4.1.6 Identificación de las especies reactivas .....	107
4.2 Resultados y discusión .....	107
4.2.1 Desempeño del método HPLC-PDA .....	107
4.2.2 Degradación fotocatalítica de la mezcla de DE .....	109
4.2.3 Estabilidad del catalizador .....	114
4.2.4 Evaluación de la toxicidad de la mezcla de DE .....	116
4.2.5 Propuesta del mecanismo de activación de BiOBr-yN.....	118
4.3 Conclusiones de la etapa 3.....	120
 CAPÍTULO 5.....	 121
Conclusiones generales .....	121
Apéndices.....	137
A.- Cuantificación y disposición de los residuos generados .....	137
B.- Productos derivados de tesis .....	140
C.- Resumen autobiográfico .....	142

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema endocrino en el cuerpo humano. ....	6
Figura 2. Origen y distribución de los DE en el ambiente. ....	7
Figura 3. Estructura molecular de a) E2 y b) EE2. ....	9
Figura 4. Estructura molecular del BPA. ....	11
Figura 5. Estructura molecular de a) 4-NP y b) 4TOP. ....	13
Figura 6. Etapas de la extracción en fase sólida. ....	18
Figura 7.- Sorbentes utilizados para la extracción de DE en agua. ....	19
Figura 8. Esquema general de los principales componentes del GC-MS. ....	21
Figura 9. Espectro de masas del BPA derivatizado (Di-TMS-BPA) [72]. ....	22
Figura 10. Proceso fotocatalítico en la superficie de un semiconductor. ....	27
Figura 11. a) Representación tridimensional de la estructura cristalina de BiOBr, b) dirección [100], c) dirección [001]. ....	28
Figura 12.- Localización geográfica de las cuatro PTAR estudiadas. ....	41
Figura 13.- Puntos de muestreo en las cuatro PTAR estudiadas. ....	42
Figura 14.- a) Cromatograma GC-MS correspondiente a una mezcla de estándares (250 ng/ mL de cada DE), b) cromatograma GC-MS de una muestra recolectada en la PTAR 2 (invierno). ....	53
Figura 15.- Distribución de la concentración de los cinco DE detectados en PTAR del AMM. a) invierno 2018, b) verano 2019. ....	57
Figura 16.- Dendograma que muestra las similitudes entre los niveles de DE y los sitios de muestreo en ambas temporadas de estudio (I = Influyente, B = efluente del clarificador secundario, E = efluente desinfectado, i=invierno 2018, v= verano 2019, 1 - 4 = PTAR 1 - 4). ....	63
Figura 17.- Gráfico 2D del análisis de factores con rotación Varimax. ....	65
Figura 18.- Esquema general del proceso de síntesis de los materiales xFe-BiOBr- yN. ....	72

Figura 19.- Esquema del sistema de reacción empleado para la degradación de BPA.....	75
Figura 20.- Cromatograma de BPA en medio acuoso, tiempo de retención ( $t_R$ ) = 4.3 min a una concentración de 5 mg/L. ....	76
Figura 21.- Patrones DRX de los nueve materiales preparados. ....	79
Figura 22.- Espectros Raman de los nueve materiales preparados vía microondas. ....	81
Figura 23.- Espectros FT-IR de cuatro materiales $x\text{Fe-BiOBr-yN}$ .....	82
Figura 24.- Imágenes SEM (10000x) de cuatro materiales preparados, a) BiOBr, b) 1Fe-BiOBr, c) BiOBr-10N y d) 1Fe-BiOBr-10N. ....	83
Figura 25.- Análisis EDX del material 1Fe-BiOBr-10N.....	84
Figura 26.- Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ de los materiales $x\text{Fe-BiOBr-yN}$ . ....	85
Figura 27.- Distribución de los tamaños de poro de los materiales $x\text{Fe-BiOBr-yN}$ . ....	86
Figura 28.-Espectros XPS de los materiales BiOBr puro y 1Fe-BiOBr-10N. ....	88
Figura 29.- Comparación de los espectros N 1s de los materiales BiOBr y BiOBr-10N. ....	89
Figura 30.- Espectros UV-Vis/DRS de los materiales preparados. Inserto: muestra la región entre 400 y 500 nm, las etiquetas indican el espectro UV-Vis de cada material.....	90
Figura 31.- Fotografía de los nueve materiales preparados.....	91
Figura 32.- Estimación de la $E_g$ mediante los gráficos $[\text{F(R)hv}]^{1/2}$ vs $h\nu$ .....	91
Figura 33.- Espectros PL de BiOBr, 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N, 1Fe-BiOBr-10N.....	92
Figura 34.- Degradación de BPA bajo radiación visible utilizando los materiales obtenidos y pruebas control (los símbolos se expresan como promedios, $n = 3$ ). ....	94
Figura 35.- Comparación de los niveles de degradación y mineralización alcanzados por los nueve materiales bajo radiación visible. ....	95

Figura 36.- Ajuste lineal de las cinéticas de degradación de BPA utilizando los catalizadores preparados. ....	97
Figura 37.- Análisis gráfico para la verificación de la normalidad y homocedasticidad de los datos (n = 27).....	99
Figura 38.- Cromatograma de una mezcla de estándares de BPA, E2, EE2 y 4TOP (5 mg/L de cada uno).....	108
Figura 39.- Degradación de la mezcla de DE bajo radiación visible, a) 0.5 g/L de catalizador, b) 1 g/L de catalizador, 240 min de reacción (n = 3).....	109
Figura 40.- Degradación de la mezcla de DE bajo radiación solar simulada, a) 0.5 g/L de catalizador, b) 1 g/L de catalizador, 240 min de reacción (n = 3). ....	111
Figura 41.- Degradación fotocatalítica de la mezcla de cuatro DE utilizando el catalizador BiOBr-20N (1g/L) bajo radiación solar simulada.....	112
Figura 42.- Pruebas de adsorción de la mezcla de DE utilizando el semiconductor BiOBr-20N .....	113
Figura 43.- Degradación y mineralización de la mezcla de DE durante cuatro ciclos consecutivos. ....	116
Figura 44.- Reducción de la toxicidad de la mezcla de DE (n = 2).....	117
Figura 45.- a) Estimación de la banda de valencia mediante los espectros XPS, b) pruebas con secuestrantes de especies reactivas. ....	119
Figura 46.- Efecto de N en la estructura de bandas de BiOBr. ....	120

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP. ....	8
Tabla 2. Efectos adversos de E2 y EE2 en distintas especies acuáticas y terrestres. .....	10
Tabla 3.- Efectos adversos de BPA en distintas especies acuáticas y terrestres....	12
Tabla 4.- Efectos adversos de 4NP y 4TOP en distintas especies acuáticas y terrestres. ....	14
Tabla 5.- Normatividad ambiental existente para E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP. ...	16
Tabla 6.- Niveles de concentración reportados de E2, EE2, BPA, 4NP, 4TOP en distintas PTAR de México y el mundo. ....	32
Tabla 7.- Características de las cuatro PTAR estudiadas. ....	40
Tabla 8.- Iones monitoreados (m/z) para cada analito derivatizado. ....	44
Tabla 9.- Características físicas y químicas de las muestras de agua residual (invierno 2018-2019 y verano 2019). ....	50
Tabla 10.- Parámetros analíticos del método empleado (SPE/GC-MS).....	52
Tabla 11.- Concentración detectada de los cinco DE en las PTAR del AMM. ....	56
Tabla 12.- Matriz de correlación de las variables estudiadas en las muestras de agua residual (datos de ambos periodos de estudio). ....	64
Tabla 13.- Matriz del análisis de factores (rotación Varimax). ....	66
Tabla 14.- Nomenclatura de los semiconductores preparados y cantidades utilizadas de los precursores de Fe y N. ....	71
Tabla 15.- Parámetros analíticos del método para la cuantificación de BPA. ....	76
Tabla 16.- Caracterización de los materiales preparados vía microondas.....	78
Tabla 17.- Resultados de la degradación y mineralización de BPA, parámetros cinéticos de los nueve materiales.....	97
Tabla 18.- Valor de p para los análisis de normalidad y homocedasticidad, con un nivel de confianza del 95%. ....	99
Tabla 19.- Resultados del ANOVA de los dos factores evaluados. ....	100



Tabla 20.- Comparación de las medias de los tratamientos mediante el método de Tukey. ....	101
Tabla 21.- Gradiente de elución empleado para el análisis de los cuatro DE. ....	105
Tabla 22.- Parámetros analíticos del método empleado para la cuantificación de BPA, E2, EE2 y 4TOP. ....	108
Tabla 23.- Concentración lixiviada de Bi, Fe, Br <sup>-</sup> y BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> hacia el medio de reacción (n = 3). ....	115

## Nomenclatura

°C	Grado Celsius
µg/L	Microgramo por litro
4NP	4 nonilfenol
4TOP	4 tert-octilfenol
AAS	Espectrofotometría de absorción atómica
AMM	Área Metropolitana de Monterrey
APEO	Alquilfenol etoxilado
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bario
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Nitrato de bismuto pentahidratado
BiBr <sub>3</sub>	Bromuro de bismuto (III)
BiOBr	Oxibromuro de bismuto
BPA	Bisfenol A
Br <sup>-</sup>	Ion bromuro
BSTFA	N,O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida
BV	Banda de valencia
CE	Contaminante emergente
CMA	Concentración máxima admisible
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DE	Disruptores endocrinos
DMA	Directiva Marco del Agua
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS/UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
<i>e<sup>-</sup></i>	Electrón
<i>e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup></i>	Par electrón/hueco
E°	Potencial estándar de electrodo
E2	17β-estradiol
ECHA	Agencia Química Europea
EE2	17α-etinilestradiol
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria

<b>Eg</b>	Ancho de banda prohibida
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>ENH</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental
<b>eV</b>	Electronvoltio
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Fe-BiOBr-N</b>	Oxibromuro de bismuto modificado con hierro y nitrógeno
<b>FH</b>	Fotocatálisis heterogénea
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Gramo por centímetro cúbico
<b>GC-FLD</b>	Cromatografía de gases con detector de fluorescencia
<b>GC-MS</b>	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
<b>h<sup>+</sup></b>	Fotohueco
<b>He</b>	Helio
<b>•OH</b>	Radical hidroxilo
<b>HPLC-UV/Vis</b>	Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector UV-Vis
<b>KBr</b>	Bromuro de potasio
<b>Kow</b>	Coeficiente de partición octanol/agua
<b>kV</b>	Kilovoltio
<b>LC-MS</b>	Cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas
<b>LDC</b>	Límite de cuantificación
<b>LDD</b>	Límite de detección
<b>LLE</b>	Extracción líquido-líquido
<b>[M]</b>	Concentración molar
<b>m/z</b>	Relación masa/carga
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	Metro cuadrado por gramo
<b>mg/kg</b>	Miligramo por kilogramo
<b>mg/L</b>	Miligramo por litro
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mm Hg</b>	Milímetro de mercurio
<b>MS</b>	Espectrometría de masas
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno molecular
<b>NaBr</b>	Bromuro de sodio

<b>NCA</b>	Normas de calidad ambiental
<b>ng/L</b>	Nanogramos por litro
<b>O<sub>2</sub><sup>·-</sup></b>	Radical superóxido
<b>PAOs</b>	Procesos avanzados de oxidación
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>ppb</b>	Partes por billón
<b>ppt</b>	Partes por trillón
<b>PTAR</b>	Planta de tratamiento de agua residual
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>ROS</b>	Especie reactiva de oxígeno
<b>SDT</b>	Sólidos disueltos totales
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SPE</b>	Extracción en fase sólida
<b>SST</b>	Sólidos suspendidos totales
<b>ST</b>	Sólidos totales
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>TMCS</b>	Clorotrimetilsilano
<b>UE</b>	Unión Europea
<b>UV</b>	Radiación ultravioleta
<b>XPS</b>	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
<b>θ</b>	Ángulo de Bragg
<b>λ</b>	Longitud de onda

# CAPÍTULO 1

## Introducción

En este capítulo se expone el problema ambiental que representa la presencia de los disruptores endocrinos (DE) en el medio acuático. Así mismo, se describen las principales características fisicoquímicas, la toxicología y la legislación ambiental de algunos DE clasificados como sustancias de potencial riesgo para los seres vivos, poniendo de manifiesto la importancia de su análisis en las distintas matrices ambientales, entre ellas el agua residual. Además, se describen los procesos convencionales de tratamiento del agua residual y los procesos avanzados de oxidación (PAO), entre ellos la Fotocatálisis Heterogénea (FH) con énfasis en el desarrollo y aplicación del fotocatalizador  $x\text{Fe-BiOBr-yN}$  para la eliminación de distintos DE en medio acuoso, bajo radiación visible.

El rápido desarrollo humano e industrial ha incrementado aceleradamente la contaminación del agua, principalmente a través de las descargas de agua residual doméstica, hospitalaria, agrícola e industrial, que contienen distintos tipos de contaminantes, como los denominados contaminantes emergentes (CE), que en su mayoría carecen de monitorización y regulación ambiental [1]. Los CE tienen la capacidad de provocar diversos efectos adversos en los organismos acuáticos e incluso representan un riesgo para la salud humana debido a su persistencia y bioacumulación [2]. Estas sustancias se han clasificado principalmente en seis grupos: retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas, compuestos perfluorados, fármacos, drogas ilícitas, productos de higiene y cuidado personal [1,2]. Además, entre los CE existen diversas sustancias que actúan como DE, los cuales tienen la capacidad de alterar el equilibrio hormonal de los organismos y como consecuencia provocan diversos efectos nocivos en su salud, tales como daños a los sistemas neuronal, metabólico y reproductivo [3,4].

Las sustancias que se catalogan como DE son muy diversas, entre ellas se encuentran las hormonas esteroideas, surfactantes, plastificantes, agroquímicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y bifenilos policlorados, entre otros. Estos compuestos pueden llegar a cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos a través de diversas rutas, principalmente por las descargas de agua residual no tratadas e incluso por los efluentes de las PTAR las cuales no eliminan completamente estas sustancias [5]. Se ha estimado que en las PTAR, la eliminación de los DE oscila entre el 20 y 80% y esto depende generalmente de sus condiciones operacionales [5]. Como consecuencia, en los efluentes de las PTAR se han detectado distintos DE en un amplio rango de concentración que oscila desde 0.69 hasta 94,600 ng/L [5-7]. Adicionalmente, dependiendo de las características físicas y químicas de cada compuesto, estos pueden ser transportados por la corriente acuática, depositarse en los sedimentos, lixivarse a

agua subterránea, bioacumularse en distintos organismos acuáticos y terrestres, e incluso puede llegar a los alimentos y agua de consumo humano, lo cual representa un potencial riesgo para la salud pública [8].

Entre los diferentes DE, destacan algunos compuestos como E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP que han sido clasificados como sustancias prioritarias peligrosas para el medio ambiente por los efectos adversos que provocan en los organismos debido a su elevada estrogenicidad [9,10] y por la frecuencia con la que han sido detectados en distintos sistemas ambientales [8,11,12]. En México, se han realizado algunos estudios acerca de la presencia y distribución de estos DE en agua residual y superficial [6,7,13,14]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se han realizado en el centro del país, en los estados de Guanajuato, Jalisco, Morelos, Hidalgo y México. Mientras que, en el AMM se han reportado pocos estudios disponibles acerca de la presencia de DE en agua residual o superficial [15,16]. En este sentido, el AMM representa una región de especial interés para el estudio y detección de distintos DE en PTAR, ya que es la segunda zona más poblada de México (5,341,171 habitantes, INEGI 2020) y de mayor actividad industrial [17].

Por otra parte, además del monitoreo de estas sustancias en el ambiente, también es importante el estudio y desarrollo de tecnologías que garanticen la eliminación de este tipo de contaminantes en el agua, con el objetivo de reducir los impactos negativos que éstos pudieran provocar sobre los organismos acuáticos o terrestres e incluso sobre el ser humano [18].

En este sentido, los PAO representan una alternativa para la eliminación de contaminantes persistentes como los DE [19], estas tecnologías se basan principalmente en la producción de especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) [20] que son capaces de degradar distintos contaminantes orgánicos hasta convertirlos en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sales inorgánicas. Entre los distintos PAO, destaca la FH por ser una tecnología amigable con el ambiente ya que no consume reactivos, puede operarse a presión y temperatura ambiente, e incluso

puede utilizar la luz solar como fuente de radiación [21]. En FH, el  $\text{TiO}_2$  ha sido el fotocatalizador utilizado convencionalmente; sin embargo, su principal desventaja es que requiere luz UV para su activación, lo que incrementa el costo de operación y limita su aplicabilidad a gran escala. Por esta razón se han estudiado otros materiales que podrían ser utilizados como fotocatalizadores y cuya activación se lleve a cabo bajo radiación visible. Entre estos, se encuentran los materiales basados en bismuto, como  $\text{BiOBr}$ , el cual recientemente ha demostrado mayor actividad fotocatalítica que  $\text{TiO}_2$  bajo radiación visible [22]. Sin embargo, la rápida recombinación de sus cargas fotogeneradas puede limitar su actividad [23], por lo que su modificación con elementos metálicos y no metálicos representan alternativas para incrementar su actividad fotocatalítica.

Por lo anterior, en este trabajo se estudió una mezcla de DE comúnmente detectados en agua residual y los cuales están presentes en las PTAR del AMM. Además, se utilizó el semiconductor  $\text{BiOBr}$  codopado con Fe y N para la degradación fotocatalítica de la mezcla de estas sustancias bajo radiación visible.

## **1.2 Marco teórico**

### **1.2.1 Contaminantes emergentes**

Los CE son un amplio grupo de compuestos presentes en el ambiente, tanto en el agua, el aire y el suelo. Generalmente, estas sustancias tienen un origen antropogénico y en su mayoría no cuentan con regulación ambiental; además, poseen un alto potencial para provocar graves efectos adversos en distintos organismos. Otra característica de los CE es que su uso extendido y frecuente ha ocasionado su introducción constante en el ambiente [24]. El término “emergente” o de preocupación emergente, también se atribuye al reciente descubrimiento de los posibles efectos perjudiciales que los CE pueden provocar en la salud humana y en los organismos acuáticos, lo cual ha despertado el interés para su estudio y



con base en los resultados obtenidos, se podría dar paso a su regulación ambiental para la protección de los ecosistemas [25]. En el ambiente, estos CE se encuentran en concentraciones del orden de  $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$  y son descargados continuamente a través de múltiples rutas, principalmente por las descargas de agua residual tratadas y no tratadas, las cuales provienen de las actividades domésticas, industriales, hospitalarias, incluso de las actividades agrícolas y ganaderas.

En las últimas décadas, parte de la comunidad científica global se ha centrado en el estudio de los CE en distintos compartimentos ambientales y en los efectos que provocan en los organismos expuestos a estas sustancias, aún en niveles de trazas. Entre los efectos nocivos provocados por los CE, destaca el elevado potencial para actuar como disruptores endocrinos, tanto en los organismos acuáticos y terrestres, así como también en el humano [2].

### **1.2.2 Disruptores endocrinos**

Los DE forman parte de una subclase de los CE y la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) los ha definido como:

*“...una sustancia o mezcla química exógena que altera la estructura o función(es) del sistema endocrino y causa efectos adversos a nivel del organismo, su progenie, poblaciones o subpoblaciones de organismos...”* [26].

de igual forma, los DE han sido definidos por la Comisión Química Europea y la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria como:

*“Una sustancia o mezcla exógena que altera las funciones del sistema endocrino y, en consecuencia, causa efectos adversos en la salud de un organismo intacto, o su progenie, o (sub)poblaciones”* [27]

Hoy en día, se conocen distintas sustancias como potenciales DE, los cuales se han clasificado en tres grupos: estrogénicos (compuestos que mimetizan o bloquean

estrógeno natural), androgénicos (compuestos que mimetizan o bloquean la testosterona natural) o tiroidal (que impactan directa o indirectamente en la tiroides). Estos compuestos se distribuyen ampliamente en el ambiente e incluyen los hidrocarburos policíclicos aromáticos, bifenilos policlorados, bifenilos polibromados, plaguicidas como DDT o DDE, metales pesados, alquilfenoles, bisfenoles, parabenos, ftalatos, hormonas sexuales, fármacos estrogénicos, fitoestrógenos y compuestos organoestánicos, entre otros. Además, estos DE pueden generar distintos efectos adversos sobre los organismos expuestos, incluyendo al ser humano; entre estos efectos adversos se incluyen: feminización y masculinización, deficiencias en el desarrollo sexual, prostático, cerebral e inmunológico, atrofia gonadal, infertilidad, pubertad precoz y distintos tipos de cáncer (próstata, testículos, mama, ovarios, entre otros) [8,11,12]. En la Figura 1 se presentan los sistemas hormonales en el cuerpo humano, los cuales son vulnerables ante los efectos de los DE.

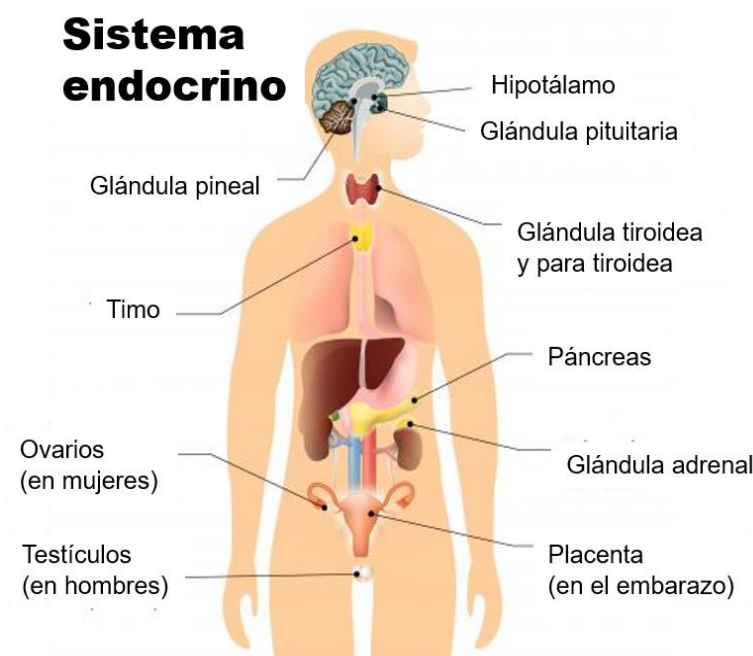


Figura 1. Sistema endocrino en el cuerpo humano<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Modificado de <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-system>

Por otra parte, en la Figura 2 se representan las principales rutas de exposición de los seres vivos a los DE, los cuales, como se mencionó anteriormente tienen un origen principalmente antropogénico. Como se muestra en la imagen, la exposición a los DE puede darse principalmente por contacto e ingestión a través de los recipientes plásticos para almacenar alimentos, juguetes y accesorios plásticos, agentes de limpieza y para el control de plagas. Además, debido a que estas sustancias pueden bioacumularse, también es posible su ingestión a través de los alimentos que previamente hayan estado en contacto con fuentes críticas de DE como los efluentes de las PTAR y los sistemas acuáticos receptores.

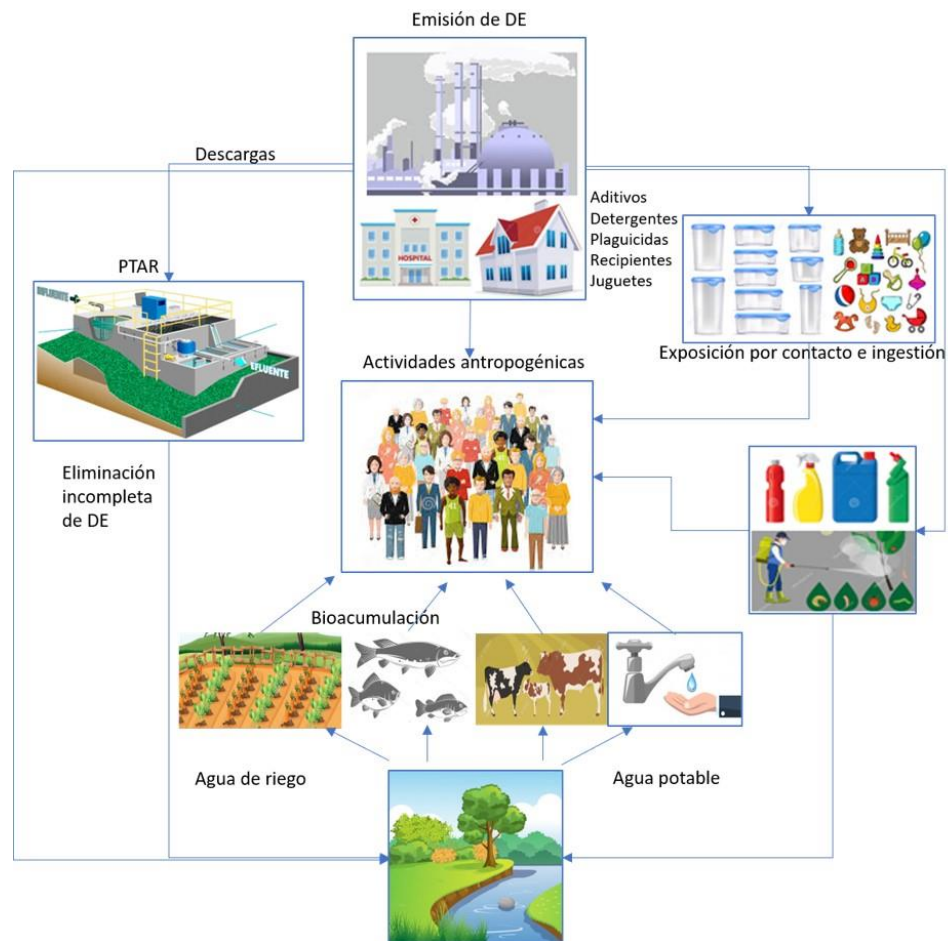


Figura 2. Origen y distribución de los DE en el ambiente.

Por todo lo mencionado anteriormente, es importante investigar y evaluar la presencia y distribución de los distintos DE en el ambiente. Esto permitirá tener datos confiables acerca del estado de salud del medio que nos rodea, principalmente del medio acuático. Además, este tipo de estudios también brinda información útil para que en un futuro, los sistemas de tratamiento en las PTAR puedan mejorar la eliminación de los distintos DE y así reducir su impacto en el ambiente.

### 1.2.3 DE frecuentes en el ambiente

Debido a su clasificación como sustancias peligrosas para el ambiente [10,28] y a su frecuente detección en efluentes de PTAR y agua superficial, en este trabajo se seleccionó a E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP para su estudio en cuatro PTAR del AMM. Las principales características físicas y químicas de estos DE se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP.

Compuesto	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	Log $k_{ow}$	Solubilidad (25 °C, mg/L)
E2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272.38	4.0	28.0
EE2	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296.40	3.6	11.3
BPA	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228.29	3.3	120
4NP	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.34	4.5	6.2
4TOP	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206.32	5.2	5.0

Log  $k_{ow}$ , coeficiente de reparto octanol-agua.

### 1.2.3.1 17 $\beta$ -estradiol y 17 $\alpha$ -etinilestradiol

E2 y EE2 son hormonas sexuales ampliamente utilizadas en terapias de reemplazo hormonal y como método anticonceptivo de venta libre y de fácil acceso entre la población. E2 es una hormona sexual de origen natural, mientras que EE2 es el análogo sintético de E2 y es el principal componente de las píldoras anticonceptivas. EE2 destaca como un DE muy recalcitrante debido a su grupo funcional etinilo que lo hace resistente a la biodegradación [29]. Ambas sustancias poseen elevada actividad estrogénica y son considerados como potentes DE [30]. La estructura molecular de estos compuestos se muestra en la Figura 3 y sus principales características se resumen en la Tabla 1.

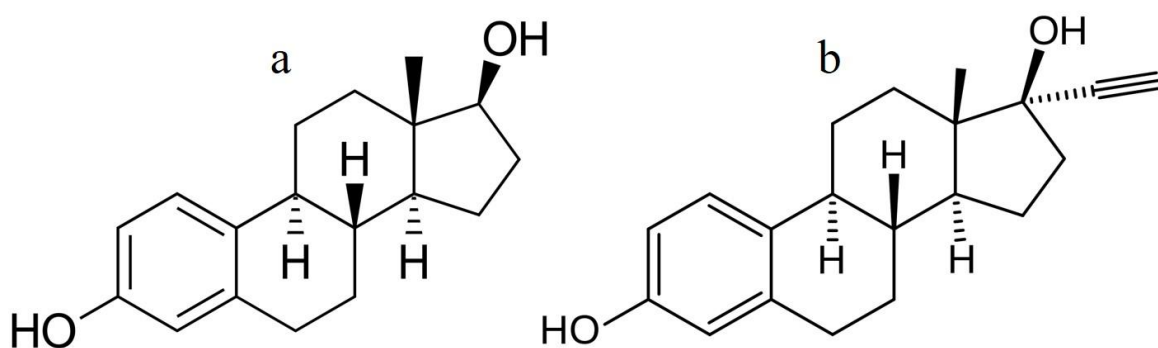


Figura 3. Estructura molecular de a) E2 y b) EE2.

E2 y EE2 son excretadas por los consumidores a través de la orina y heces, e ingresan a arroyos, ríos y lagos principalmente a través de las descargas de aguas residuales tratadas y no tratadas. Como consecuencia, grandes cantidades de estos DE son liberadas al ambiente, donde persisten por largos periodos tanto en agua, como en sedimentos; incluso pueden ser acumulados en la biota acuática [31]. En la Tabla 2 se presentan algunos de los daños que E2 y EE2 causan en los organismos expuestos incluyendo peces, crustáceos, moluscos, anfibios y reptiles,

lo que da lugar a niveles anormales de estrógenos en el organismo, ocasionando el desarrollo de diversos efectos adversos como son feminización, esterilidad, afectaciones en el hígado, riñones y cerebro [31]. También, se ha reportado que la bioacumulación de E2 y EE2 en distintos organismos acuáticos causa efectos negativos en su comportamiento y desarrollo [32].

Tabla 2. Efectos adversos de E2 y EE2 en distintas especies acuáticas y terrestres.

DE	Especies	Efectos	Concentración	Ref.
E2	Humano ( <i>Homo sapiens</i> )	Daño testicular, inhibición de la espermatogénesis. Desarrollo de características sexuales femeninas en hombres (consumo de E2 = 2 - 4 mg/día)	No definida	[33]
	Peces ( <i>Carassius auratus</i> )	Reducción en el peso corporal e incremento en los niveles de vitelogenina plasmática.	32 y 100 ng/L	[32]
	Algas ( <i>Chlorella</i> )	Inhibición del crecimiento, reducción de los niveles de clorofila y carotenoides, estrés enzimático.	2.0 mg/L	[34]
EE2	Peces ( <i>Oryzias latipes</i> )	Reducción de la fertilidad, reducción de la supervivencia en embriones. Deterioro reproductivo transgeneracional.	0.05 µg/L	[35]
	Peces ( <i>Carassius auratus</i> )	Reducción en el peso corporal e incremento en los niveles de vitelogenina plasmática.	32 y 100 ng/L	[32]
	Crustáceos ( <i>Daphnia magna</i> )	Toxicidad crónica, esterilidad, disminución de la supervivencia en neonatos.	0.1 - 1.0 µg/L	[36]

### 1.2.3.2 Bisfenol A

BPA es considerado un potente DE, fue desarrollado inicialmente como estrógeno sintético (1891) demostrando su eficacia para estimular del sistema reproductivo en ratas [37]. BPA es un compuesto orgánico sintético conformado por dos grupos fenol (Figura 4) y es ampliamente utilizado en diversas industrias para la elaboración de envases de alimentos y bebidas, también es utilizado en la elaboración de resinas epóxicas, selladores dentales y papel térmico [22].

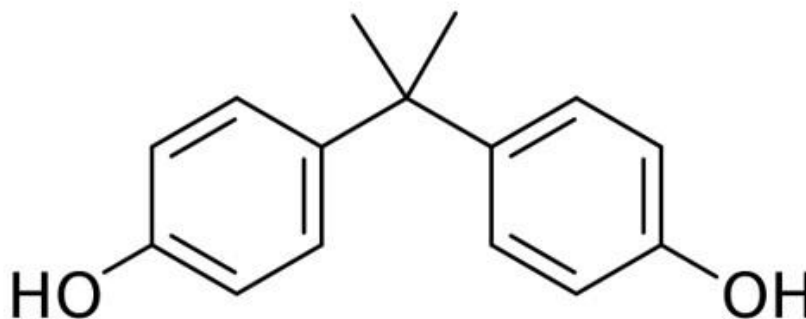


Figura 4. Estructura molecular del BPA.

BPA posee elevada solubilidad en agua (Tabla 1) e ingresa al medio ambiente a través de las descargas de aguas residuales, lixiviados procedentes de los vertederos municipales y por la degradación de productos plásticos en suelo y agua [38]. Los organismos acuáticos, terrestres y los seres humanos están expuestos al BPA a través de la dieta (alimentos y agua contaminada), por la inhalación de polvo doméstico e industrial y por la exposición dérmica (a través de cosméticos o en los procesos de fabricación y uso industrial) [39]. En estudios *in vitro* se ha determinado que el BPA se une a los receptores de estrógenos y que su potencial estrógeno es similar al de la hormona natural E2 [37]. Además, BPA también puede bloquear la actividad estrógena y androgénica de las respectivas

hormonas naturales, así como también puede alterar la función tiroidea [40]. También se ha reportado que la exposición a BPA puede afectar otros órganos y sistemas fisiológicos, incluidos el páncreas, el sistema inmunológico y el sistema nervioso central [41]. En la Tabla 3 se describen algunos de los efectos adversos que BPA provoca en distintas especies.

Tabla 3.- Efectos adversos de BPA en distintas especies acuáticas y terrestres.

Especies	Efectos	Concentración	Ref.
Peces ( <i>Danio rerio</i> )	Bioacumulación, degeneración testicular, disminución en el conteo espermático.	100 y 1000 µg/L	[42]
Peces ( <i>Carassius auratus</i> )	Producción de la hormona vitelogenina (en machos), disminución de los niveles de testosterona y movilidad espermática.	0.6 - 11.0 µg/L	[43]
Peces ( <i>Carassius auratus</i> )	Disrupción de la espermatogénesis	50 - 500 µg/L	[44]
Ratas ( <i>Rattus norvegicus</i> )	Daños tiroideo-cerebral, retraso en el desarrollo de cerebro y cerebelo.	20 o 40 µg/kg	[45]

#### 1.2.3.3 4-nonilfenol y 4-tert-octilfenol

4NP y 4TOP son compuestos xenobióticos clasificados como potentes DE, capaces de interferir con el sistema hormonal de numerosos organismos [46]. Proceden principalmente de la degradación de alquilfenoles polietoxilados (APEO) los cuales están conformados por dos grupos principales, los nonilfenoles polietoxilados y los octilfenoles polietoxilados [5]. Debido a que los APEO son



empleados como precursores de detergentes y agentes de limpieza, estos pueden llegar a las PTAR y al ambiente en cantidades sustanciales a través de las descargas de agua residual doméstica e industrial; una vez en el ambiente, los APEO son transformados por los microorganismos en subproductos más tóxicos y persistentes como el 4NP y 4TOP [47] (Figura 5).

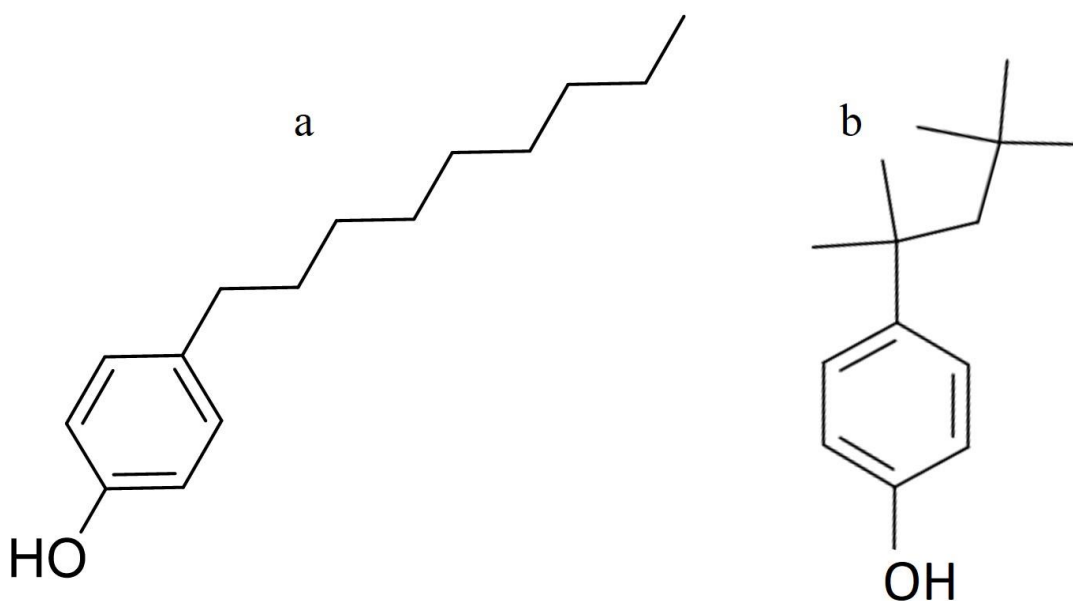


Figura 5. Estructura molecular de a) 4-NP y b) 4TOP.

Por otra parte, la toxicidad de 4NP y 4TOP reside en su potencial para mimetizar los estrógenos naturales debido a sus características estructurales similares, provocando alteraciones en el sistema hormonal. Tanto 4NP y 4TOP pueden afectar o promover el desarrollo, mantenimiento y funciones de los órganos reproductores femeninos, los ciclos de actividad sexual y las características sexuales secundarias femeninas [48]. Ambos compuestos actúan también sobre el sistema cardiovascular y sobre el mecanismo de coagulación de la sangre, favoreciendo una disminución en el tiempo de coagulación y un aumento del

número de plaquetas [24]. En la Tabla 4 se muestran algunos de los efectos de 4NP y 4TOP sobre distintas especies.

Tabla 4.- Efectos adversos de 4NP y 4TOP en distintas especies acuáticas y terrestres.

DE	Especies	Efectos	Concentración	Ref.
4NP	Peces ( <i>Clarias gariepinus</i> )	Anemia, incremento de leucocitos y de bilirrubina, reducción de proteína plasmática.	250 - 1000 $\mu\text{g/L}$	[49]
	Ratas ( <i>Mus musculus</i> )	Toxicidad general y estrogénica, alteración en la secreción de estrógenos.	30 - 270 $\text{mg/kg}$	[50]
	Humano ( <i>Homo sapiens</i> )	Alta actividad estrogénica, proliferación celular en tejido prostático.	$10^{-12}$ - $10^{-6}$ M	[51]
4TOP	Peces ( <i>Clarias gariepinus</i> )	Anemia, incremento de leucocitos y de bilirrubina, reducción de proteína plasmática.	250 - 1000 $\mu\text{g/L}$	[49]
	Ranas ( <i>Rana chensinensis</i> )	Hepatotoxicidad	$10^{-6}$ M	[52]
	Ratas ( <i>Rattus norvegicus</i> )	Disminución en el conteo de espermatozoides y en los niveles de testosterona, bajo rendimiento reproductivo masculino.	50 $\text{mg/kg}$	[53]

### 1.2.4 Legislación ambiental de los DE

A pesar de que la normativa mexicana en cuanto al aprovechamiento y cuidado del agua es muy extensa, aún no existe ninguna reglamentación acerca de los distintos DE y de sus respectivos límites permisibles. Únicamente se ha enfocado en definir los límites máximos permisibles de las principales propiedades físicas y químicas del agua (entre ellos DQO, DBO<sub>5</sub>, pH, ST, SST, SDT, turbidez y metales pesados) [54].

En el continente americano, algunos organismos como la USEPA y el Ministerio de Medio Ambiente y Cambio Climático de Canadá (MECCC, por sus siglas en inglés) han desarrollado distintas estrategias para el control de sustancias peligrosas como los DE. En el caso de la USEPA, se publicó la guía EPA-822-R-05-005, la cual indica que el ambiente acuático superficial es seguro mientras no se exceda 6.6 µg/L de 4NP (promedio de cuatro días consecutivos) más de una vez cada tres años [55]; sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado alguna otra recomendación por parte de esta agencia para los demás DE estudiados en este trabajo.

Por otra parte, el MECCC (en Columbia Británica) incluyó en el año 2009 al EE2 en sus pautas de calidad del agua, definiendo que la concentración de EE2 en agua no debe exceder 0.5 ng/L (promedio mensual) ni 0.75 ng/L (medición puntual) para la protección a la vida acuática [56] y en la actualización del 2019, estos valores se mantienen vigentes [9]. El mismo instituto estableció las pautas federales para el control de BPA en el ambiente (2018), con un máximo de 3.5 µg/L en agua y 25 µg/L en sedimento [57] y en el 2020, estos valores fueron actualizados a 0.9 µg/L y 0.025 µg/L en agua y sedimentos, respectivamente [28].

En la Tabla 5 se resume la normativa ambiental existente para los compuestos seleccionados en este trabajo, en donde se observa que la Union Europea (UE) es

la entidad con mayor avance en lo que respecta a la regulación de sustancias peligrosas para el ambiente.

Tabla 5.- Normatividad ambiental existente para E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP.

DE	Número CAS	Concentración máxima admisible en agua superficial	Referencia
E2	50-28-2	0.4 ng/L*	[58]
		0.01 µg/L**	[10]
EE2	57-63-6	0.5 ng/L (media mensual) ***	[56]
		0.75 ng/L (medición puntual) ***	
		0.035 ng/L*	[58]
BPA	80-05-7	0.9 µg/L (agua) †	[28]
		0.025 µg/L (sedimento) †	
		0.001 µg/L**	[10]
4NP	84852-15-3	6.6 µg/L††	[55]
		0.3 µg/L**	[10]
		2.0 µg/L*	[59]
4TOP	140-66-9	2.0 µg/L*	[59]

\*Incluida en la propuesta COM(2011) 876 pero no considerada en la DIRECTIVA 2013/39/UE.

\*\* Incluida en la propuesta COM(2017) 753 final

\*\*\* Water Quality Guidelines for Pharmaceutically-active Compounds (PhACs): 17 α-ethinylestradiol (EE2).

†Working Water Quality Guidelines : Aquatic Life , Wildlife & Agriculture.

††EPA-822-R-05-005

\*DIRECTIVA 2008/105/CE

CAS, número de registro en el Chemical Abstracts Service

En diciembre del 2000, la UE aprobó la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE (DMA) [60] y a través de la DECISIÓN No 2455/2001/CE se estableció la primera lista de 33 sustancias peligrosas prioritarias entre las que se incluyeron 4NP y 4TOP [61]. En 2008, a través de la DIRECTIVA 2008/105/CE se establecieron las

normas de calidad ambiental (NCA) las cuales definen la concentración máxima admisible (CMA) de 2.0 µg/L para 4NP y 4TOP en aguas superficiales. En ese mismo documento, se propuso la revisión de BPA para ser incluida como posible sustancia prioritaria peligrosa [59]. En el año 2011, la propuesta COM(2011) 876 extendió la lista a 45 sustancias prioritarias, incluyendo E2 y EE2 con CMA de 0.4 ng/L y 0.035 ng/L, respectivamente; mientras que BPA fue excluida de esta lista [58]. En 2013, la DIRECTIVA 2013/39/UE excluyó a E2 y EE2 de la lista de 45 sustancias prioritarias, y fueron puestos en la lista de observación para darles seguimiento y evaluar su posible incorporación como sustancias peligrosas [46]. Recientemente, a través del comunicado COM(2017) 753 (2018) se propuso la inclusión de E2 y BPA como sustancias prioritarias peligrosas para la salud humana, recomendando CMA de 0.01 µg/L y 0.001 µg/L para BPA y E2, respectivamente [10]. A pesar de que EE2 no fue incluido en la propuesta COM(2017) 753, es probable que sea incluido en el mediano plazo debido a su elevado potencial estrogénico, alta persistencia en el ambiente y su frecuente detección en distintos sistemas acuáticos [58].

## **1.2.5 Técnicas analíticas para la determinación de DE en agua**

### **1.2.5.1 Extracción de DE en agua**

Los DE generalmente se encuentran en niveles de traza en el ambiente (µg/L o ng/L), por lo que su cuantificación mediante una técnica instrumental directa es poco confiable, por lo tanto, es necesario una etapa de preparación de las muestras (limpieza y preconcentración). La preparación de las muestras favorece la detección confiable de los DE al eliminar los interferentes e incrementar la concentración de los compuestos de estudio. La extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (SPE) son las técnicas de preparación más utilizadas

en la actualidad. Sin embargo, la SPE presenta ciertas ventajas tales como: menor consumo de disolventes, menor tiempo de extracción y menor manipulación de la muestra. Debido a su versatilidad y robustez, la SPE es ampliamente utilizada en el campo medioambiental, biomédico y toxicológico como método de limpieza y preconcentración, para el cambio de fase y para el transporte de las muestras [24]. En la Figura 6 se muestran las cuatro etapas principales de la SPE, entre las que se distinguen:

1. Acondicionamiento del adsorbente con disolventes de naturaleza similar a las muestras problema.
2. Carga de la muestra que contiene los analitos de interés.
3. Lavado con disolventes o mezcla de ellos para eliminar los interferentes de la matriz sin romper las interacciones analito-adsorbente.
4. Elución de los analitos utilizando disolventes o mezcla de ellos para extraer el analito de la columna eliminando las interacciones analito-adsorbente.

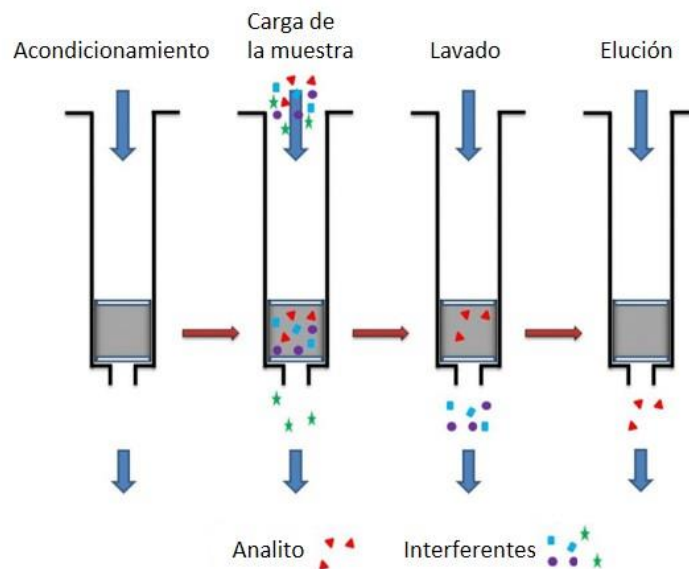


Figura 6. Etapas de la extracción en fase sólida.

Para la extracción de DE en medio acuoso, se han utilizado distintos polímeros como adsorbentes. Entre estos, destacan los polímeros Oasis HLB® y C18 debido a que presentan un alto nivel de recuperación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP (>70%) [62,63]. Sin embargo, el sorbente Oasis HLB® presenta ciertas ventajas frente a C18, ya que está constituido por dos tipos de monómeros: N-vinilpirrolidona (hidrofílico) y divinilbenceno (lipofílico), lo cual le atribuye la capacidad para retener tanto compuestos polares como no polares, mientras que la cadena hidrocarbonada C18 solo puede retener compuestos de naturaleza no polar (Figura 7). Por esta razón, en este trabajo se seleccionó el polímero Oasis HLB® para la extracción de los DE en las muestras de agua residual, con base en estudios similares recientes donde se demostró su eficiencia para la retención de los cinco DE seleccionados [64–66].

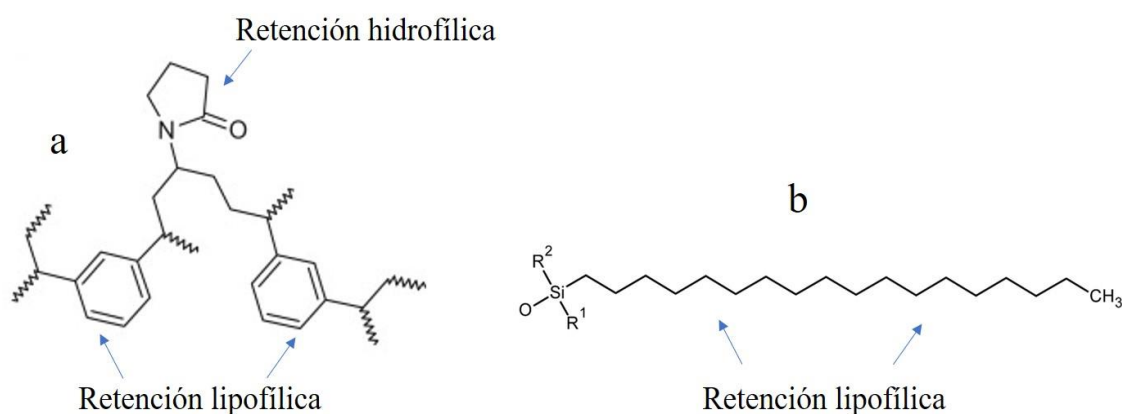


Figura 7.- Sorbentes utilizados para la extracción de DE en agua.

a) Polímero Oasis HLB®, b) polímero C18.

### 1.2.5.2 Detección y cuantificación de DE en agua, análisis instrumental

Los análisis de DE en muestras ambientales se realizan principalmente con técnicas cromatográficas como la cromatografía de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID) y la cromatografía de líquidos (LC) con detector de

fluorescencia (FLD) o UV-Vis. Sin embargo, estas técnicas presentan ciertos inconvenientes como la pérdida de sensibilidad o reproducibilidad, debido a las interferencias presentes en las matrices complejas, incluso aplicando una etapa de limpieza y concentración de las muestras [67]. Por otro lado, las técnicas acopladas a espectrometría de masas (MS) como GC-MS y LC-MS presentan mayor sensibilidad y velocidad de respuesta debido a que el espectrómetro de masas es considerado un detector universal para todo tipo de moléculas [67].

En GC se requiere una fase móvil constituida por un gas inerte (generalmente He), un puerto de inyección y una fase estacionaria soportada sobre la pared interna de una columna capilar la cual se encuentra en el interior de un horno con temperatura programable. Las muestras inyectadas son arrastradas por la fase móvil a través de la fase estacionaria y la velocidad de migración de cada componente estará en función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. De esta forma, los componentes con mayor afinidad a la fase estacionaria se moverán lentamente, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. La presión de vapor y el peso molecular de los analitos son factores claves en el proceso de separación. De este modo, se obtienen señales con tiempos de retención característico de cada analito los cuales pueden analizarse cualitativa y cuantitativamente [68].

Por su parte, la MS permite la identificación casi inequívoca de compuestos individuales o en mezcla, a partir de los patrones de fragmentación característico de cada molécula, esto es de gran utilidad debido a la complejidad de las muestras a analizar las cuales presentan múltiples interferencias debido a su procedencia. Una vez que la muestra preparada ingresa al espectrómetro de masas, se procede a su ionización, generalmente por impacto electrónico, donde las moléculas son bombardeadas con electrones de cierta energía (generalmente 70 eV) que provocan la emisión de un electrón de las moléculas para formar los iones moleculares, también se forman iones fragmento, producto de la descomposición de los iones



moleculares. Estas moléculas ionizadas se aceleran y se conducen mediante campos eléctricos y magnéticos a través de los cuadrupolos en donde son separados en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ). La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas originales produce el espectro de masas de la sustancia, que es característico para cada compuesto. De este modo, se puede identificar y cuantificar confiablemente los compuestos analizados [69]. En la Figura 8 se muestran los principales componentes de un equipo GC-MS.

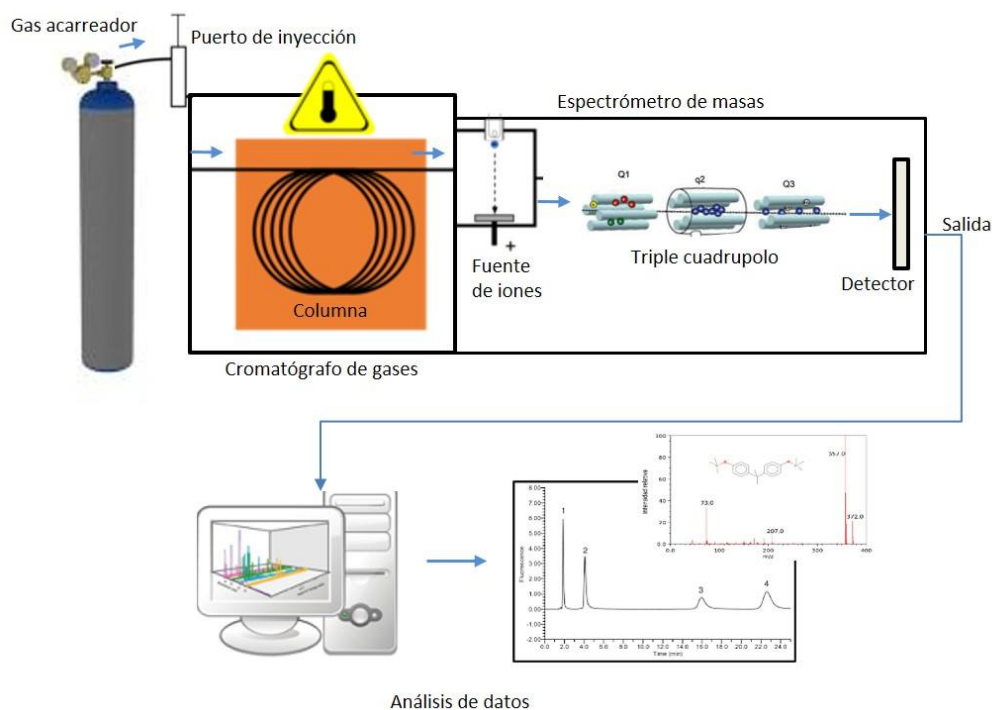


Figura 8. Esquema general de los principales componentes del GC-MS.

La GC-MS es una técnica ampliamente utilizada para la detección y cuantificación de DE en distintos tipos de matrices, ambientales y biológicas. En este análisis, además de una etapa de concentración, es recomendable que las muestras se sometan a una etapa de derivatización. En este sentido, se ha reportado que el agente N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida + trimetilclorosilano (BSTFA + TMCS, 99:1) es adecuado para la derivatización de los DE seleccionados en este proyecto, ya que con esta modificación se incrementa su volatilidad y se favorece

considerablemente la separación de los compuestos, dando lugar a una mayor resolución de los picos e incremento de la sensibilidad [14,70]. En el campo del análisis ambiental, los métodos de espectrometría de masas con derivatización se consideran los más sensibles y específicos. Por el contrario, los métodos acoplados a espectrometría de masas sin previa derivatización son generalmente aplicados a evaluaciones clínicas y farmacéuticas, donde las muestras contienen alta concentración de los analitos de interés.

De manera ilustrativa, en la Figura 9 se muestra el espectro de masas de BPA derivatizado con BSTFA + TMCS, 99:1 (Di-TMS-BPA), en esta figura se observan los picos correspondientes al ion precursor ( $m/z = 372.0$ ) y a los iones producto (entre ellos  $m/z = 73.0$ ,  $207.0$  y  $357.0$ ). Por su abundancia, la señal  $m/z = 357.0$  puede ser utilizada como ion de cuantificación, mientras que  $m/z = 73.0$  y  $207.0$  pueden ser utilizados como iones confirmatorios ya que cada molécula tiene un patrón de fragmentación característico. En resumen, la técnica GC-MS constituye una herramienta potente, robusta y sensible para el análisis de DE en muestras complejas como el agua residual, por lo que en este trabajo, la determinación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP se realizó mediante la técnica GC-MS, por ser una técnica ampliamente extendida en comparación con LC-MS para estos compuestos [71].

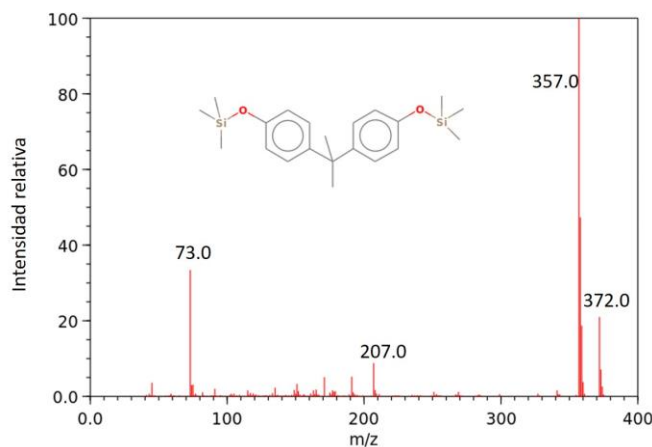


Figura 9. Espectro de masas del BPA derivatizado (Di-TMS-BPA) [72].

## **1.2.6 Métodos de tratamiento de agua residual**

Los procesos de tratamiento de agua residual se pueden clasificar en procesos convencionales y procesos avanzados.

### **1.2.6.1 Procesos convencionales**

Las PTAR son un claro ejemplo de los procesos convencionales para el tratamiento de agua residual, en ellas se utilizan distintos procesos físicos, químicos y biológicos. Ya sea de manera individual o combinados, tienen como objetivo reducir el grado de contaminación del agua para poder reincorporarla al ambiente y para ello se debe cumplir con las normativas vigentes en cada país. Las PTAR pueden tener distintas combinaciones de tratamientos para la reducción de la carga contaminante; sin embargo, la configuración general es la siguiente:

- **Pretratamiento.** Consiste en procesos físicos donde las aguas residuales son filtradas a través de distintas rejillas para separar los residuos de mayor tamaño. Posteriormente, se procede a retirar las grasas y arenas mediante flotación y sedimentación, respectivamente.
- **Tratamiento primario.** Consiste en procesos físicos para separar las partículas en suspensión en el agua residual. Se incluyen procesos tales como la decantación, cribado o filtrado, coagulación-floculación, precipitación y neutralización.
- **Tratamiento secundario.** Consiste en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica: los procesos aerobios y anaerobios.
- **Tratamiento terciario.** Su objetivo es eliminar la carga orgánica residual y las otras sustancias contaminantes no eliminadas en los tratamientos secundarios, por ejemplo, los nutrientes y microorganismos patógenos. Se incluyen procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis,

desinfección (cloración, ozonación y radiación UV) y los PAO. Entre todos ellos, la cloración es el tratamiento terciario más común en las PTAR.

Generalmente, las PTAR convencionales cumplen de manera satisfactoria con el objetivo de reducir la carga contaminante hasta niveles aceptables para su reincorporación al ambiente. Sin embargo, se ha reportado que su eficiencia para eliminar contaminantes persistentes como los DE es limitada (entre 20 y 80%) [5], detectando distintos DE en los efluentes de las PTAR en un rango de 0.69 a 94,600 ng/L [5-7]. Debido a lo anterior, la aplicación de los PAO constituye una tecnología con potencial aplicación para la eliminación efectiva de CE disueltos en agua, entre ellos los DE propuestos en este trabajo.

#### **1.2.6.2 Procesos avanzados de oxidación**

Los PAO son procesos de degradación oxidativa no selectivos que se utilizan generalmente para remover compuestos disueltos o dispersos en agua, estas técnicas son capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, mediante procesos catalíticos, químicos y fotoquímicos [73]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al., (1987), quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Los radicales  $\cdot\text{OH}$  ( $E^\circ = 2.80$  V vs ENH) son capaces de oxidar compuestos orgánicos persistentes, posibilitando su completa mineralización y como consecuencia su transformación en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y otros compuestos orgánicos de baja masa molecular [20].

Entre las ventajas que presentan los PAO frente a los tratamientos convencionales se mencionan las siguientes:

- Generalmente logran la mineralización completa de los contaminantes.
- Usualmente no generan lodos ni malos olores que requieran un tratamiento posterior.

- Son útiles para la eliminación de compuestos que son resistentes a los tratamientos convencionales.
- Se puede tratar contaminantes que se encuentren a baja concentración (ppm, ppb o ppt).
- Pueden utilizarse como tratamientos de desinfección de agua.
- Se pueden emplear como etapas de pretratamiento para incrementar la biodegradabilidad de algún efluente recalcitrante.

Sin embargo, cabe mencionar algunas de las desventajas de estas tecnologías, entre las que destacan:

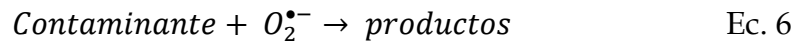
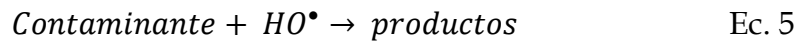
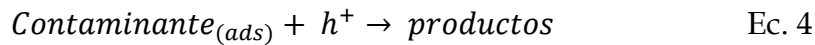
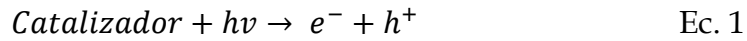
- La mayoría de los PAO se encuentra en fase de desarrollo.
- Altos costos de operación y mantenimiento, elevado consumo energético
- Se requiere controlar el nivel de pH en un rango estrecho, lo que incrementa el uso de reactivos.
- Posible generación de especies tóxicas como  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{BrO}_3^-$

Por otro lado, de acuerdo con la clasificación de Domènech et al., (2001), los PAO se clasifican en procesos fotoquímicos o no fotoquímicos y dentro de los procesos fotoquímicos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que ha demostrado excelentes resultados para la eliminación de contaminantes persistentes en medio acuoso.

### **1.2.6.3 Fotocatalisis heterogénea**

La FH es un proceso fotoquímico no selectivo y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Además, la FH constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible y amigable con el ambiente debido a la posibilidad de utilizar distintas fuentes de radiación como fuente de energía, entre ellas, la radiación del espectro visible y la radiación solar simulada o natural [74].

Esta tecnología consiste en el uso de materiales semiconductores que son irradiados con fotones cuya energía es igual o mayor a la  $E_g$  del material. Esta radiación sobre el material promueve la migración de los electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) dejando un hueco fotogenerado ( $h^+$ ) (ecuación 1). Adicionalmente, ocurren procesos de recombinación entre los pares  $e^-/h^+$  debido a la interacción entre fuerzas electrostáticas, disipando la energía en forma de fotones o calor [75,76]. Sin embargo, en la superficie del semiconductor los  $e^-$  de la BC inician las reacciones de reducción con especies aceptoras como el oxígeno disuelto en el medio, para dar lugar a la formación de radicales superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ) (ecuación 2). Simultáneamente, los  $h^+$  pueden oxidar al agua, para producir radicales hidroxilo  $HO^\bullet$  (ecuación 3). Estas especies reactivas generadas ( $h^+$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO^\bullet$ ) participan activamente en la degradación de los contaminantes (ecuación 4-6). En la Figura 10 se presenta el esquema del proceso fotocatalítico que ocurre en la superficie de un semiconductor.



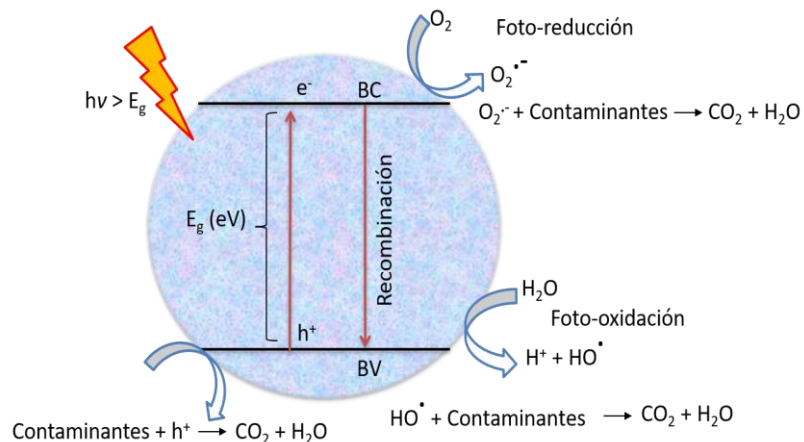


Figura 10. Proceso fotocatalítico en la superficie de un semiconductor.

El  $TiO_2$  ha sido el catalizador principalmente utilizado y estudiado en FH debido a sus ventajas, entre ellas: elevada actividad fotocatalítica, bajo costo, no toxicidad y excelente estabilidad estructural [21,77]. Sin embargo, el  $TiO_2$  ( $E_g = 3.2$  eV) tiene una importante desventaja, y es que absorbe principalmente la energía lumínica de la región UV; en condiciones naturales esto representa tan solo el 5% del espectro solar, lo que limita su aplicación. Por lo tanto, es importante el desarrollo de nuevos fotocatalizadores cuya actividad sea superior que  $TiO_2$  bajo luz visible (entre ellos los materiales basados en bismuto), lo cual se traduce en la posibilidad de utilizar distintas fuentes de energía lumínica como la luz solar e incluso lámparas de baja potencia [19,78].

#### 1.2.6.4 BiOBr como fotocatalizador

Recientemente, se han estudiado los oxihaluros de bismuto ( $BiOX$ ,  $X = Cl, I$  y  $Br$ ) y estos han demostrado excelentes propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas. Los  $BiOX$  presentan una estructura matlockita tetragonal caracterizada por placas de  $[Bi_2O_2]^{2+}$  intercaladas por capas dobles del halógeno constituyente [79,80], en la Figura 11 se representa el arreglo cristalino de  $BiOBr$ . Por su parte, el  $BiOCl$  ( $E_g =$

3.22 eV) presenta la desventaja de activarse principalmente bajo radiación UV, mientras que BiOI ( $E_g = 1.77$  eV) exhibe una actividad fotocatalítica pobre debido a la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas. Sin embargo, el BiOBr ( $E_g = 2.7 - 2.9$  eV) ha demostrado la mejor actividad fotocatalítica bajo radiación visible, lo cual lo convierte en una prometedora opción para aplicaciones ambientales [81].

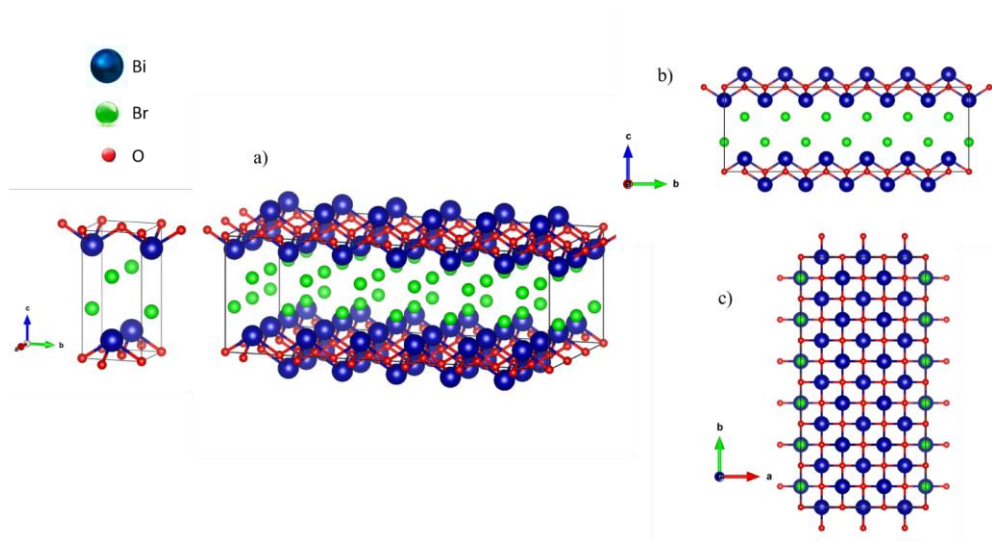


Figura 11. a) Representación tridimensional de la estructura cristalina de BiOBr, b) dirección [100], c) dirección [001].

Para la obtención de BiOBr se han reportado distintos métodos de síntesis utilizando principalmente precursores como  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KBr, NaBr y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). De acuerdo con Ye et al., (2014), los métodos de síntesis empleados con mayor frecuencia para la síntesis de BiOBr son:

- I) Solvothermal e hidrottermal: se utiliza etilenglicol, dietilenglicol o agua como disolvente, según sea el caso. Con este método, la síntesis del material se realiza a una temperatura entre  $160 - 180^\circ\text{C}$  durante  $8 - 48$  h y se favorece la obtención de estructuras tridimensionales esféricas.



- II) Precipitación: se realiza a temperatura ambiente utilizando etilenglicol, dietilenglicol o agua como disolvente. Su principal desventaja es que solo es posible obtener estructuras planas.
- III) Calcinación: se realiza a temperaturas entre 400 y 600°C durante 2 – 4 h utilizando BiBr<sub>3</sub> como precursor.
- IV) Microondas: síntesis fácil y rápida entre 10 y 20 min a temperaturas entre 160 - 180°C utilizando etilenglicol, dietilenglicol, agua o etanol como disolvente, con ello se favorece la formación de partículas tridimensionales esféricas.

Entre los métodos mencionados, destaca el método de microondas, considerado como una tecnología verde por permitir el ahorro de tiempo y energía, lo cual es favorable en términos de aplicabilidad a gran escala. Además, la síntesis mediante microondas permite la obtención de estructuras tridimensionales como las microesferas las cuales pueden favorecer la reacción fotocatalítica debido al incremento del área superficial [82].

#### **1.2.6.5 Modificación de BiOBr con Fe y N**

A pesar de que BiOBr es fotoactivo bajo radiación visible, presenta una rápida recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , lo cual disminuye la eficiencia del proceso [83]. Por ello, distintas alternativas se han estudiado para reducir la recombinación de estas especies fotogeneradas y aumentar el rango de absorción de luz visible. Entre estas alternativas se encuentra el dopaje de BiOBr con metales como Cu, Zn, Ni, y Ag [83], Al [84], Fe [85,86] y Mn [87] ya que estos actúan como centros de captura de  $e^-$ , facilitando la efectiva separación de los pares fotogenerados [88]. En los estudios citados anteriormente, se ha demostrado que la incorporación de Fe incrementó considerablemente la actividad fotocatalítica de BiOBr debido a que se promueve la separación de cargas y mejora el proceso de absorción en la región del espectro visible. De igual forma, se ha estudiado el dopaje de BiOBr con

elementos no metálicos como N, S y C, los cuales pueden generar ciertos defectos en la superficie del material como las vacancias de oxígeno (VO), lo cual reduce la recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ , mejorando la actividad fotocatalítica del semiconductor [89,90]. Sin embargo, la modificación de BiOBr con metales y no metales ha sido evaluada generalmente en la degradación de colorantes como Rodamina B [83,85,87,89,90] y naranja de metilo [84] y a la fecha, poco se sabe acerca del efecto de la incorporación simultánea de un metal (Fe) y un no metal (N) sobre BiOBr y de su eficiencia para degradar compuestos persistentes como los DE en agua.

### **1.3 Antecedentes**

Hasta el momento, no se ha encontrado información acerca de la cantidad de los DE producidos, consumidos o descargados en México, lo cual respresenta una importante área de investigación para trabajos posteriores. Cabe resaltar que estos compuestos tampoco se encuentran considerados en la lista de sustancias sujetas a reporte de competencia federal, en el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) [91]. Sin embargo, es posible revisar los principales proveedores de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP en México, mediante el portal QuimiNet (<https://www.quiminet.com/>), el cual es un directorio de empresas que suministran materias primas para la industria química. Por otra parte, tampoco se ha encontrado información acerca del impacto ambiental de este tipo de actividades comerciales, ni de su contribución en el vertido de los distintos DE hacia los cuerpos de agua, que como se mencionó anteriormente, representa un grave riesgo para los organismos acuáticos y para la salud humana.

#### **1.3.1 Determinación de DE en México**

En México, se han realizado distintos estudios para la determinación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP, tanto en agua superficial como en efluentes de las PTAR.

Respecto a los estudios en PTAR, De la Torre (2011) analizó los efluentes de seis PTAR mediante GC-MS en una región de la frontera México-EUA y detectó E2 (<LOD - 42.2 ng/L), BPA (11.1 - 685.6 ng/L), 4NP (71.6 - 7899.5 ng/L) y 4TOP (7.2 - 416.1 ng/L) [92]. En un estudio realizado en Tapachula, Chiapas, Cruz-Esteban et al., (2013) reportaron la detección de BPA (5.30 µg/L) y 4NP (4.63 µg/L) mediante GC-MS en el efluente de una PTAR municipal [93]. En esa misma región, en otro estudio, se reportó la detección de EE2 (105 µg/L) mediante LC-MS, en el efluente de una PTAR anaerobia institucional [94]. También, Estrada-Arriaga et al., (2016) detectaron E2 mediante LC-MS y reportaron 0.9 - 65.3 ng/L en los influentes y <LOD en los efluentes de dos PTAR en el Estado de México y Guanajuato [6]. En la Tabla 6 se presentan los niveles reportados de estos cinco DE en distintas PTAR de México y otros datos de estudios relevantes realizados en distintas partes del mundo.

En cuanto a los estudios de DE en agua superficial, destacan los siguientes, Cruz-López et al., (2020) reportaron la detección de BPA mediante CG-MS en seis puntos del Río Santa Catarina en el AMM, en un rango de concentración de 1 - 30 µg/L [15]. Ronderos-Lara et al., (2018) realizaron un estudio en el Río Apatlaco (Morelos, México) y reportaron la detección de EE2 (31.2 - 624.3 ng/mL), E2 (37.3 - 103.6 ng/mL), 4NP (85.6 ng/mL) y BPA (39.1 - 174.6 ng/mL) mediante GC-MS, destacando que EE2 fue el más abundante de los DE analizados y que los niveles encontrados sobrepasan por mucho la concentración máxima recomendada por legislaciones ambientales internacionales (Tabla 5) [14]. De manera similar, Calderón-Moreno et al., (2019) analizaron mediante GC-MS muestras de agua recolectada en el Río Cuatla (Morelos) y reportaron la presencia de E2 (0.97 ng/L), EE2 (2.37 ng/L), BPA (22.46 ng/L), 4NP (7.53 ng/L) y 4TOP (11.24 ng/L) [70].

Tabla 6.- Niveles de concentración reportados de E2, EE2, BPA, 4NP, 4TOP en distintas PTAR de México y el mundo.

		Concentración (ng/L)										
		E2		EE2		BPA		4NP		4TOP		
Región	PTAR estudiadas	I	E	I	E	I	E	I	E	I	E	Referencia
México-EUA <sup>b</sup>	6	ND - 106.5	ND - 42.2	-	-	175.5 - 1476.8	11.1 - 685.6	2412.8 - 66457.7	71.6 - 7899.5	259.3 - 3693.7	7.2 - 416.1	[92]
México <sup>c</sup>	1	-	-	-	-	19010	5300	31020	4630	-	-	[93]
México <sup>a</sup>	2	-	-	-	-	5.9 - 16.6	ND	-	-	-	-	[16]
México <sup>c</sup>	1	-	-	-	100.0±5.0	-	-	-	-	-	-	[94]
México <sup>d</sup>	2	-	ND - 0.7	-	-	-	ND - 30.0	-	-	-	-	[95]
México <sup>d,e</sup>	2	20 - 31.5	<LOQ	-	-	-	-	-	-	-	-	[6]
Irán	9	-	-	-	-	-	-	1250 - 17020	420 - 2120	35 - 718	5.3 - 54.8	[96]
Estados Unidos	5	-	-	-	-	60.0 - 600.0	<LOQ - 44	222 - 870	<LOQ - 50.0	80 - 3900	<LOQ - 100	[97]
Túnez	1	45 - 78	10.0 - 46.0	199 - 600	179 - 294	-	-	-	-	-	-	[65]
Túnez	1	10.8 ±3	ND	36.7 ±1.4	ND	-	-	-	-	-	-	[98]
Portugal	1	ND	ND	ND	ND	10.0±1.8	3.3±0.1	4.6±0.32	4.44±0.19	ND	ND	[99]
China	1	7.7±1.2	ND	77.7	ND	836.9±87.2	3.7±0.2	4941.5±712.0	429.5±16.3	-	-	[100]
Brasil	5	ND - 776.0	ND - 397.0	ND - 3180.0	ND - 176.0	-	-	-	-	-	-	[101]

I = influente, E = efluente, LOQ = límite de cuantificación, ND = no detectado. <sup>a</sup> Monterrey, <sup>b</sup> Ciudad Juárez-Texas, <sup>c</sup> Chiapas, <sup>d</sup> Mexico Valley, <sup>e</sup> Guanajuato.

### **1.3.2 Eliminación de DE en agua mediante FH**

Debido al riesgo que representan los DE para la salud y para el ambiente, diversos grupos de investigación han centrado esfuerzos para desarrollar tecnologías que contribuyan en la eliminación efectiva de estos contaminantes. En la literatura se encuentran algunos estudios acerca de la degradación de DE en mezcla (BPA, EE2 y E2, estrona y estriol, 4 µg/L cada uno) mediante FH utilizando principalmente TiO<sub>2</sub> bajo luz UV (TiO<sub>2</sub> soportado en filtros, radiación UV = 385 nm, pH 4), logrando la degradación de la mezcla entre 86 y 98%, sin reportar el grado de mineralización [102]. Respecto al uso de BiOBr como fotocatalizador, Tian et al., (2012) reportaron la degradación completa de BPA (20 mg/L) en medio acuoso bajo radiación solar simulada (catalizador = 0.5 g/L, lámpara xenón = 800 W) en 90 min de reacción, mientras que usando TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) solo se degradó el 50%, además, el grado de mineralización de BPA no fue reportado [22]. Así mismo, Chang et al., (2010) reportaron el uso de BiOBr y TiO<sub>2</sub> para la degradación de una mezcla de DE en agua destilada (BPA, 4NP, 4TOP y pentaclorofenato de sodio, 30 mg/L cada uno) bajo radiación visible. La remoción de estos compuestos fue baja y osciló entre 15 - 35% con BiOBr y 2 - 9% con TiO<sub>2</sub> P25, en 60 min de reacción. (catalizador = 1.5 g/L, lámpara de xenón = 500 W, grado de mineralización no reportado) [103].

### **1.3.3 Actividad fotocatalítica de BiOBr modificado con Fe y N**

Recientemente, el dopaje con cationes metálicos se ha evaluado como una alternativa para incrementar la actividad fotocatalítica de BiOBr bajo radiación visible [83,104,105]. En particular, Li et al., (2017) evaluaron el catalizador BiOBr dopado con distintos metales (1% de Ag, Cu, Fe, Zn y Ni) en la degradación de RhB y 2-clorofenol bajo luz visible (lámpara de Xe = 400 W, catalizador = 0.5 g/L, 20 mg/L de cada contaminante y pH sin modificar). Como resultado se obtuvo

que el material Fe-BiOBr fue el más eficiente, logrando la completa eliminación de los dos contaminantes en 60 min de reacción (mineralización de 69.7%). Además, Fe-BiOBr presentó diversas características físicas favorables con respecto a BiOBr puro, las cuales están asociadas a su actividad fotocatalítica superior, entre las que se destacan: disminución de la  $E_g$  (de 2.5 a 1.56 eV), incremento del área superficial (de 17.65 a 37.18 m<sup>2</sup>/g), disminución del tamaño de poro (de 7.94 a 5.91 nm) e incremento del volumen de porosidad (de 0.035 a 0.055 g/cm<sup>3</sup>) [83].

De manera similar, Geng et al., (2017) evaluaron el efecto de la incorporación de Fe en BiOBr (relación molar Fe/Bi = 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4) para la degradación de RhB (20 mg/L) en un sistema Foto-Fenton-like (lámpara de xenón = 300 W, 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 4 y 0.5 g/L de catalizador). Los mejores resultados se obtuvieron con la relación molar Fe/Bi = 0.2, degradando hasta 99% de RhB en 60 min de reacción (nivel de mineralización no reportado), lo que se atribuyó a una mayor área superficial (47.01 m<sup>2</sup>/g) con respecto al material sin dopar (16.15 m<sup>2</sup>/g) [106].

Por otra parte, actualmente se tienen pocos reportes acerca de la modificación de BiOBr con elementos no metálicos como el N. En este sentido, Jiang et al., (2014) sintetizaron el catalizador BiOBr-N (10% m/m de N) y lo inmovilizaron sobre nanofibras de carbono para la degradación de RhB (20 mg/L) bajo luz visible (lámpara de Xe = 500 W), con este material se obtuvo la degradación completa de RhB en 60 min (grado de mineralización no reportado). Cabe destacar que estos autores reportaron que el incremento de la actividad fotocatalítica se asoció con la efectiva separación de las cargas fotogeneradas [90]. Asimismo, en los estudios de Jiang et al., (2015) y Song et al., (2018) se reportó el notable incremento de la actividad fotocatalítica de BiOBr al incorporar N en su estructura para la degradación de RhB [89,107].

Sin embargo, hasta el momento, en la literatura disponible no se han encontrado reportes acerca de la degradación y mineralización de sustancias peligrosas como los DE en mezcla utilizando el catalizador codopado Fe-BiOBr-N, el cual fue propuesto para su evaluación en el presente trabajo.

## 1.4 Análisis crítico de la literatura

En el noreste de México, los estudios actuales acerca de la presencia y distribución de DE en cuerpos de agua son todavía escasos. No obstante, debido a la toxicidad de estas sustancias y por el grave riesgo que representan para los organismos acuáticos y para la salud humana, es necesario realizar este tipo de estudios que brinden información confiable y válida acerca de la presencia de estas sustancias en el ambiente para contribuir en un futuro a la implementación de programas de monitorización, y con ello, coadyuvar a la protección tanto de los sistemas acuáticos, como la salud de los organismos expuestos, incluyendo al ser humano.

Por otro lado, en las últimas décadas se han desarrollado alternativas tecnológicas para la eliminación de DE presentes en agua, entre estas alternativas destaca la FH la cual es una tecnología con potencial aplicación para la degradación de contaminantes persistentes, lo cual ha sido comentado ampliamente en la literatura consultada. Sin embargo, a pesar de que en FH, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador mayormente estudiado, actualmente se están evaluando diversos materiales que puedan ser activados bajo luz visible y con mayor actividad fotocatalítica. Entre estas alternativas se encuentra el BiOBr, pero aún queda mucho por investigar para mejorar su eficiencia, lo cual es una excelente área de oportunidad para trabajos posteriores. En este trabajo se aborda el co-dopaje de BiOBr con elementos metálicos y no metálicos, lo cual ha sido poco investigado y representa una alternativa prometedora para la eliminación de DE. Por ello se propuso la síntesis del material Fe-BiOBr-N, del cual no se han encontrado reportes, tanto de su síntesis, caracterización, ni de su aplicación en FH para la degradación de una mezcla de DE en medio acuoso.

## **1.5 Aportación científica**

Este trabajo brinda información científica acerca de la presencia de distintos DE en PTAR del AMM, además, se evalúa la degradación fotocatalítica de una mezcla de estos DE utilizando el catalizador Fe-BiOBr-N bajo radiación visible, proponiendo el mecanismo de activación del catalizador y aportando información sobre la reducción de la toxicidad de la mezcla de contaminantes.

## **1.6 Hipótesis**

Una mezcla de DE detectados en cuatro PTAR del AMM se degrada completamente mediante FH utilizando el catalizador Fe-BiOBr-N bajo radiación visible.

## **1.7 Objetivo general del proyecto**

Degradar una mezcla de DE detectados en agua residual municipal del AMM utilizando el fotocatalizador Fe-BiOBr-N bajo radiación visible.

### **1.7.1 Objetivos específicos**

Para el cumplimiento del objetivo general del proyecto se han propuesto los siguientes objetivos específicos, los cuales han sido organizados en tres etapas y serán abordados en este orden en los capítulos siguientes.

#### **➤ Etapa I**

1. Detectar y cuantificar la fracción disuelta de E2, EE2, BP, 4NP y 4TOP en cuatro PTAR del AMM mediante GC-MS.



➤ **Etapla II**

2. Sintetizar los catalizadores  $x\text{Fe-BiOBr-yN}$  mediante un proceso solvotermal asistido por microondas, utilizando distinto porcentaje de Fe ( $x = 0, 1, 3\%$  m/m) y N ( $y = 0, 10$  y  $20\%$  m/m).
3. Caracterizar los materiales mediante distintas técnicas instrumentales. Difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido equipado con detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis/DRS), análisis de fotoluminiscencia (PL), espectroscopía de absorción atómica (AAS) y análisis orgánico elemental (AOE).
4. Seleccionar el material con la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de BPA como modelo de DE.

➤ **Etapla III**

5. Degradar una mezcla de DE detectados en cuatro PTAR utilizando el catalizador con la mejor actividad fotocatalítica.
6. Evaluar la reducción de la toxicidad de la mezcla de DE mediante bioensayos con la bacteria *Vibrio fischeri*.
7. Evaluar la estabilidad del catalizador mediante pruebas de reutilización y lixiviación.
8. Inferir el mecanismo de activación del catalizador durante la degradación de la mezcla de DE.

# **CAPÍTULO 2**

## **Determinación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP en PTAR del AMM**

En este capítulo, se describe la metodología y los resultados correspondientes a la Etapa I que consistió en determinar la fase disuelta de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP en agua residual de cuatro PTAR del AMM. Las muestras de agua residual se trataron mediante extracción en fase sólida y posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (SPE/GC-MS). Además, se estudió la correlación entre los DE estudiados y las características del agua residual, entre periodos y sitios de muestreo.

## 2.1 Área de estudio

El muestreo se realizó en el AMM, la cual es una región integrada por dieciocho municipios del estado de Nuevo León, ubicado al noreste de la República Mexicana. El AMM posee un clima semiárido cálido, con precipitación media anual de 600 mm y una altitud promedio de 500 msnm. En esta región contrastan principalmente dos estaciones, el verano con una temperatura que oscila entre 24 y 42°C y el invierno con temperaturas entre 6 y 21°C [108]. Por otra parte, en el AMM se localizan distintos cuerpos de agua superficial, entre los que destacan el Río Santa Catarina, Río Pesquería, Río La Silla, Río Sabinal y el Arroyo Topo Chico, los cuales presentan cierto grado de contaminación debido a la intensa actividad urbana e industrial. En este sentido, el AMM destaca como la segunda zona urbana más poblada del país (5,341,171 habitantes, INEGI 2020) y es reconocida como una de las regiones industriales más importantes de México [17]. Para mitigar el impacto ambiental al agua, causado por las actividades urbanas e industriales, el AMM cuenta con una amplia red de PTAR, en donde se trata aproximadamente el 90% del agua residual generada en la región [109]. En el AMM, tanto la industria altamente desarrollada como la elevada densidad de población, han contribuido al uso extensivo y a la emisión de diversos contaminantes peligrosos al ambiente, incluyendo distintos DE, los cuales son vertidos principalmente a través de las descargas de agua residual. Por lo tanto, en este estudio se ha prestado especial atención en la determinación de DE en distintas PTAR del AMM.

## 2.2 Materiales y métodos

### 2.2.1 Reactivos

Los estándares analíticos E2 ( $\geq 98.0\%$ ), EE2 ( $\geq 98.0\%$ ), BPA ( $\geq 99.0\%$ ), 4NP ( $\geq 99.0\%$ ), 4TOP ( $\geq 99.0\%$ ), criseno-d12 ( $\geq 99.0\%$ ), BSTFA+TMCS (99:1), piridina ( $\geq 99.0\%$ ) y los solventes grado HPLC hexano, metanol y diclorometano se adquirieron de Sigma-

Aldrich (St. Louis, MO, USA). El agua grado HPLC se adquirió de Tedia Company (OH, USA) y los cartuchos SPE OASIS HLB (500 mg, 6 mL) se adquirieron de Waters (Milford, USA).

## 2.2.2 Recolección de las muestras

Las muestras de agua residual se recolectaron en cuatro PTAR del AMM las cuales se denotaron como PTAR 1, PTAR 2, PTAR 3 y PTAR 4. La PTAR 1 pertenece a la iniciativa privada y su giro comercial consiste en tratar agua residual municipal para posteriormente venderla al sector industrial como agua de proceso (calefacción, sistemas de refrigeración, calderas, intercambiadores de calor, etc.). La PTAR 2, PTAR 3 y PTAR 4 corresponden al servicio público municipal (Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey) y sus efluentes tratados se descargan a los Ríos Santa Catarina y Pesquería. La Tabla 7 resume algunas características de las PTAR estudiadas y en la Figura 12 se muestra la localización geográfica de cada una.

Tabla 7.- Características de las cuatro PTAR estudiadas.

PTAR	Localización	Municipio	Capacidad de tratamiento (L/s)	Destino del efluente tratado
PTAR 1	25°41'03"N 100°27'07"W	Santa Catarina	1200	Río Santa Catarina
PTAR 2	25°47'56"N 100°17'22"W	Escobedo	4000	Río Pesquería
PTAR 3	25°48'31"N 100°10'00"W	Apodaca	1875	Río Pesquería
PTAR 4	25°44'19"N 100°04'03"W	Pesquería	7500	Río Sabinal

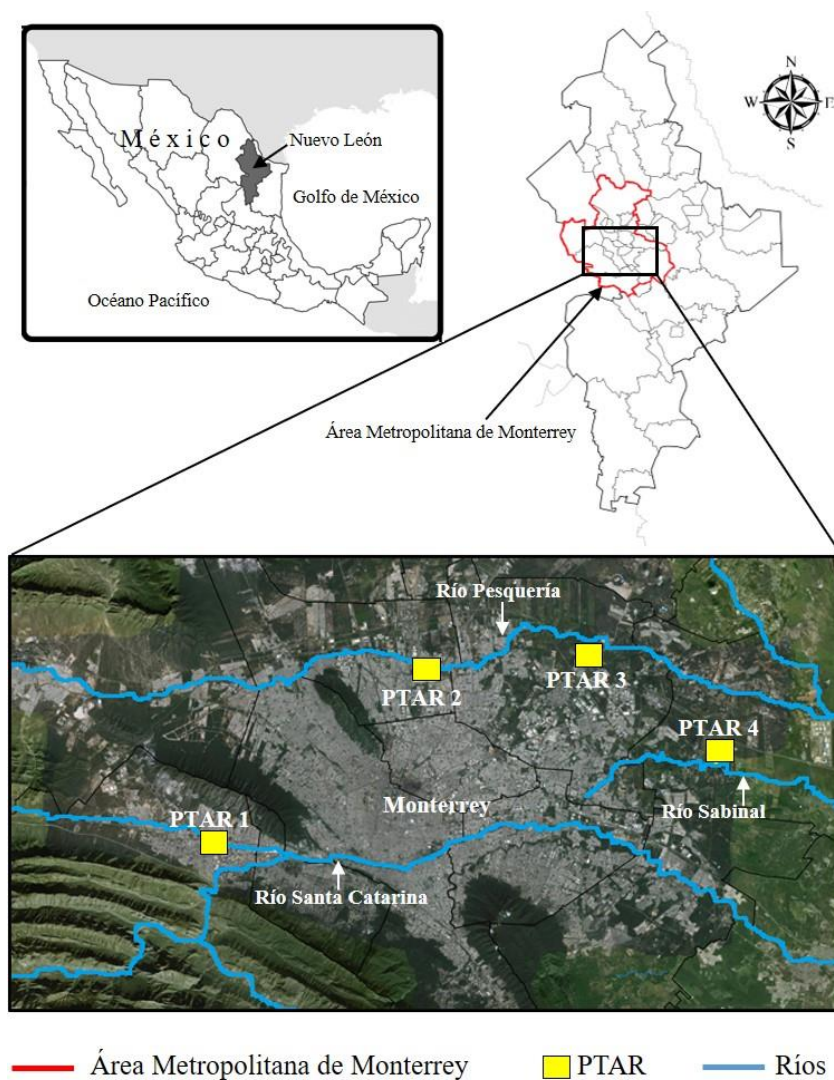


Figura 12.- Localización geográfica de las cuatro PTAR estudiadas.

Cabe señalar que las cuatro PTAR reciben agua residual doméstica e industrial y utilizan procesos similares para su tratamiento, como son: etapa de pretratamiento (remoción de arenas, grasas y aceites), tratamiento primario (tanques de sedimentación), tratamiento secundario (digestión aerobia por lodos activados, clarificadores) y tratamiento terciario (desinfección mediante cloración). Durante el estudio, las muestras de agua residual se recolectaron de acuerdo al Método 1698, desarrollado por la USEPA [110], la cual establece las condiciones de

muestreo para la determinación de esteroides y hormonas en diferentes matrices ambientales, entre las que destaca el uso de equipo de protección personal, uso de material previamente lavado en laboratorio con solventes orgánicos (acetonitrilo, metanol y acetona), acidificación de las muestras para inhibir la actividad biológica, transporte de las muestras en frío ( $<4^{\circ}\text{C}$ ).

Las muestras acuosas se recolectaron en las temporadas de invierno (diciembre 2018-enero 2019) y verano (agosto 2019). En este estudio, no se consideró la dilución de los DE por efecto de la lluvia debido a la escasa precipitación durante los meses de muestreo (20 - 30 mm/mes) [111]. En la Figura 13 se ilustran los tres puntos donde se recolectaron las muestras de agua residual, influente (I), efluente del clarificador secundario (B) y efluente final desinfectado (E).

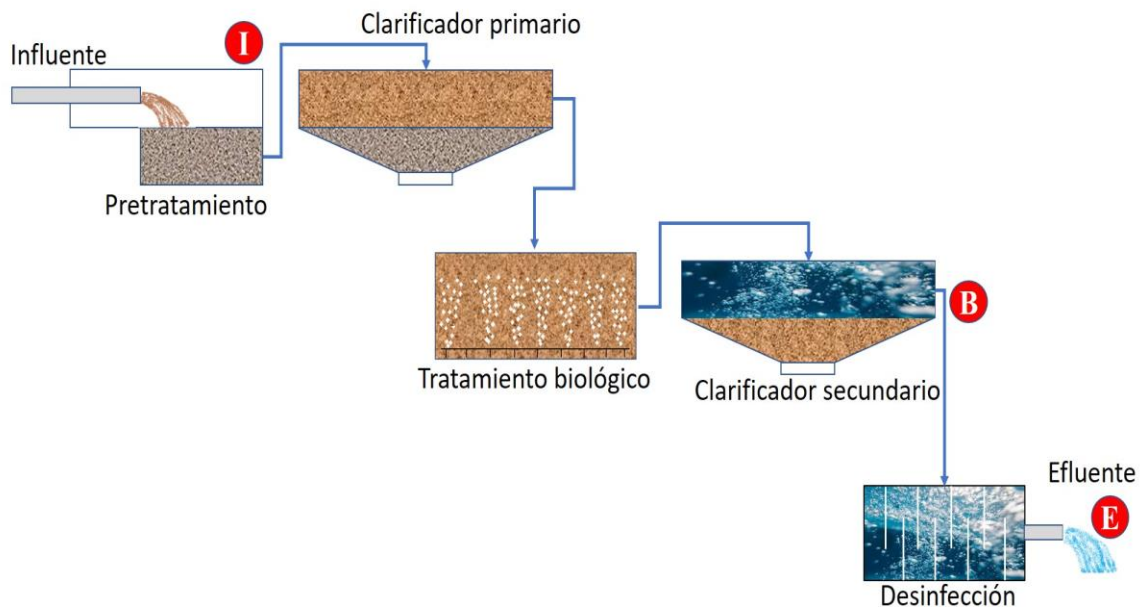


Figura 13.- Puntos de muestreo en las cuatro PTAR estudiadas.

En cada punto de muestreo se tomaron 2 L de agua residual en botellas de vidrio color ámbar, previamente acondicionados con 10 mL de metanol y 3 mL de HCl

concentrado. Las muestras se transportaron al laboratorio a 4°C y posteriormente se congelaron a -20 °C hasta su análisis. Distintos parámetros tales como temperatura, pH y oxígeno disuelto (OD) se midieron *in situ* utilizando un analizador multiparamétrico (Orion Star A329, Thermo). Otros parámetros como demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y sólidos suspendidos totales (SST) se solicitaron al personal administrativo de las PTAR.

### 2.2.3 Preparación de las muestras

Todas las muestras se filtraron con membranas de celulosa (Whatman, poro de 1.2 µm) para remover las partículas suspendidas que pudieran interferir con la extracción de los DE. Los cartuchos SPE se acondicionaron con 10 mL de diclorometano, seguidos de 10 mL de metanol y 10 mL de agua grado HPLC [112], posteriormente se hizo pasar 1 L de agua residual filtrada a través de los cartuchos a un flujo de 5 mL/min. Después, los cartuchos se lavaron con 10 mL de agua HPLC y se secaron al vacío por 30 min. La elución de los analitos se realizó con 10 mL de una mezcla diclorometano-metanol (1:1). Luego, los eluatos se concentraron a un 1 mL utilizando un rotavapor (RE301, YAMATO) y posteriormente se llevaron a sequedad bajo una corriente de N<sub>2</sub> (pureza 99.99%). Los analitos en los extractos secos se derivatizaron de acuerdo a la metodología reportada por Ronderos-Lara et al., (2018) y Calderón-Moreno et al., (2019) [14,70]. Para ello, las muestras se resuspendieron en 50 µL de piridina y 50 µL del agente derivatizante BSTFA + TMCS (99:1), la reacción de derivatización se realizó a 60 °C por 30 min. Posteriormente, el derivatizado se llevó a sequedad bajo una corriente de N<sub>2</sub> y se reconstituyó con 100 µL del estándar interno (criseno-d12, 1500 ng/L). Finalmente, los extractos derivatizados se transfirieron a insertos de 250 µL en viales para su análisis por CG-MS.

## 2.2.4 Análisis de los DE mediante GC-MS y control de calidad

Las muestras derivatizadas se analizaron por duplicado en un cromatógrafo de gases 7890B acoplado a un espectrómetro de masas 7000D (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Para la separación de los analitos se utilizó una columna capilar HP-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm) y como gas acarreador se utilizó helio de ultra alta pureza (99.999%) a un flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector se ajustó a 300 °C en modo splitless y el volumen de inyección fue 1 µL. El programa de temperaturas en el horno del GC fue el siguiente: 150°C por 2 min, de 150 a 250°C con rampa de 15°C/min y de 250 a 280°C a 5°C/min, finalmente la temperatura se mantuvo fija a 280°C por 15 min. La temperatura de la fuente de ionización y los cuadrupolos se mantuvo a 230 y 150°C, respectivamente. La Tabla 8 muestra los fragmentos utilizados para la identificación y cuantificación de los DE.

Tabla 8.- Iones monitoreados (m/z) para cada analito derivatizado.

DE	<sup>a</sup> MM (g/mol)	DE derivatizado	<sup>a</sup> MM (g/mol)	Ion de cuantificación (m/z)	Iones confirmatorios (m/z)
E2	272.38	Di-TMS-E2	416.75	285	416, 232
EE2	296.40	Di-TMS-EE2	440.77	232	425, 196
BPA	228.29	Di-TMS-BPA	372.65	357	207, 372
4NP	220.34	TMS-4NP	292.53	179	292, 277
4TOP	206.32	TMS-4TOF	278.5	207	191, 234
criseno- d12	240.36	-	-	118	240, 120

<sup>a</sup>MM = masa molecular



Las curvas de calibración de los DE se realizaron mediante diluciones estándar en el rango de 10 a 250 ng/mL utilizando el método de estándar interno (criseno-d12). Además, se estimó el error asociado al cálculo de la concentración de los DE en dos puntos de la curva (10 y 250 ng/mL) debido a que los puntos extremos de la curva es donde se presenta la menor precisión de las mediciones. Para ello, se estimó la desviación estándar de la concentración calculada en tres mediciones (Ecuación 7) y se determinaron sus correspondientes límites de confianza (Ecuación 8) [113].

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$x_0 \pm t_{(n-2)} s_{x_0} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde,  $s_{x_0}$  es la desviación estándar de la concentración calculada de cada DE,  $s_{y/x}$  es el estadístico que estima los errores aleatorios de la señal en el instrumento en la dirección  $y$  [113],  $b$  es la pendiente de la curva,  $n$  es el numero de mediciones,  $m$  es el número de puntos de la curva de calibración (6 en todo los casos),  $y_0$  es la señal obtenida en la medición,  $\bar{y}$  es la mediana de la señales de la curva,  $x_i$  son los valores de los puntos de la curva,  $\bar{x}$  es la mediana de los puntos de la curva,  $x_0$  es la concentración calculada del analito a partir de  $y_0$ ,  $t_{(n-2)}$  es el valor tabulado de  $t$  para  $(6-2) = 4$  grados de libertad y un nivel de confianza de 95% ( $t = 2.78$ ).

Aparte, los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDC) de cada DE se estimaron como el promedio de la señal del blanco más 3 y 10 veces su desviación estándar, respectivamente (Ecuación 9 y 10).

$$LDD = y_b + 3s_b \quad \text{Ec. 9}$$

$$LDC = y_b + 10s_b \quad \text{Ec. 10}$$

Donde,  $y_b$  es el promedio de la señal del blanco y  $s_b$  es la desviación estándar de las mediciones del blanco [113].

Además, el control de calidad de los análisis por GC-MS se realizó mediante la evaluación de la exactitud y precisión del método, utilizando alicuotas enriquecidas con la mezcla de DE, con base en las recomendaciones del método 1698 de la USEPA, desarrollado para el análisis de DE en matrices ambientales mediante GC-MS [109]. La exactitud del método fue estimada mediante la recuperación de los DE, y para ello se utilizaron dos muestras de agua residual filtrada (300 mL) las cuales se enriquecieron con la mezcla de DE hasta una concentración de 150 ng/L de cada uno, las muestras se prepararon de manera similar con el procedimiento SPE seguido de la derivatización y el resultado se expresó como el promedio de ambas determinaciones. Para el cálculo de la recuperación (R) se utilizó la Ecuación 11,

$$R (\%) = \frac{C_f - C_u}{C_a} \times 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Donde,  $C_f$  es la concentración de cada analito medido en la muestra enriquecida,  $C_u$  es la concentración del analito medido en la muestra no adicionada y  $C_a$  es la concentración de analito adicionada [110]. Además, la precisión del método se evaluó mediante ensayos de repetibilidad en dos niveles de la curva de

calibración, un nivel bajo (25 ng/L) y un nivel alto (230 ng/L) de cada DE, los ensayos se realizaron por triplicado. Para ello, se emplearon tres muestras de agua destilada (300 mL) enriquecidas con la mezcla de DE. Las muestras se prepararon mediante SPE seguido de la etapa de derivatización y análisis por GC-MS. Posteriormente, se calculó la desviación estándar relativa de las mediciones (RSD) mediante la ecuación 12, donde  $s$  es la desviación estándar y  $\bar{x}$  es el promedio de las mediciones. Finalmente, tanto  $R$  como la RSD de cada uno de los DE se compararon con los criterios de calidad establecidos en el método 1698 de la USEPA para el análisis de DE en matrices acuosas [109].

$$RSD (\%) = \frac{s * 100}{\bar{x}} \quad \text{Ec. 12}$$

### 2.2.5 Análisis estadísticos

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el software estadístico Statgraphics Centurion (v16.1.03). Las correlaciones entre los niveles de DE y las características de las muestras de agua residual se identificaron mediante el cálculo de los coeficientes de correlación de Spearman. Posteriormente, las correlaciones entre las variables observadas se explicaron mediante el análisis de factores con rotación Varimax. Además, se empleó un análisis de conglomerados para identificar las similitudes entre las temporadas y los sitios de muestreo con respecto a los niveles DE detectados, para ello se utilizó un método de agrupación jerárquica (método de Ward), en el cual se toma como criterio de agrupación la varianza mínima de las distancias euclidianas para dar lugar a la formación de las agrupaciones. Los niveles de DE <LDD se excluyeron de los análisis estadísticos debido a que dificultaron la interpretación de los resultados.

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Parámetros de calidad del agua en las PTAR

Las características de las muestras de agua residual recolectadas en ambos periodos de muestreo (invierno y verano) se presentan en la Tabla 9, en la cual también se incluyeron los límites máximos permisibles para las descargas de aguas residuales, con base en la normativa mexicana y europea (NOM-001-SEMARNAT-1996 y Directive 91/271/EEC) [114,115]. En cada uno de los puntos de muestreo, los valores de pH se mantuvieron en un rango aceptable de 7.1 a 7.6 durante los dos periodos de estudio. Los niveles de OD en todos los influentes de las PTAR oscilaron entre 1.2 y 4.0 mg/L, estos niveles de OD se consideraron bajos con respecto a los niveles adecuados para el desarrollo de la vida acuática en agua superficial ( $> 8$  mg/L). Generalmente, el bajo nivel de OD en los influentes de las PTAR está asociado con el grado de contaminación del agua, ya que el OD es consumido durante la degradación biológica de la materia orgánica [116]. Posteriormente, en los efluentes los niveles de OD se incrementaron en niveles de 5.5 - 7.6 mg/L, debido a la disminución de la materia orgánica y a la aereación asistida durante el tratamiento en las PTAR.

Por otra parte, la concentración de SST disminuyó de 215.2 - 412.5 mg/L en los influentes, hasta 11.4 - 20.1 mg/L en los efluentes finales, esto representó una eficiencia de eliminación aproximada del 95% y son valores por debajo de los niveles permitidos por la normativa mexicana y europea (fijado en 35 y 40 mg/L de SST) para las descargas de aguas residuales tratadas [114,115]. Así mismo, los niveles de DQO disminuyeron desde 475.0 - 778.2 mg/L en los influentes, hasta 47.8 - 64.8 mg/L en efluentes finales, esto representó la eliminación cercana al 90% de la DQO. La concentración final de DQO en los efluentes se consideraron aceptables de acuerdo a la Directiva 91/271/EEC (125 mg/L DQO) [115]. En cuanto a la  $DBO_5$ , el valor máximo permitido oscila entre 25 y 30 mg/L [114,115]

y las PTAR estudiadas cumplieron adecuadamente con este parámetro, siendo la concentración de  $\text{DBO}_5$  final entre 5.2 - 18.6 mg/L. Además, con estos resultados se estimaron las relaciones  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  en los influentes, oscilando entre 0.32 y 0.47, los cuales son valores típicos para aguas residuales urbanas no tratadas [117]. En los efluentes, la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  osciló entre 0.09 y 0.28, la disminución en este parámetro se asoció con la disminución de la materia orgánica en el agua residual, demostrando así la eficiencia de las PTAR para la reducción de la carga contaminante en el agua residual.

Tabla 9.- Características físicas y químicas de las muestras de agua residual (invierno 2018-2019 y verano 2019).

PTAR		T (°C)		pH		OD (mg/L)		SST (mg/L)		DQO (mg/L)		DBO <sub>5</sub> (mg/L)		DBO <sub>5</sub> /DQO	
		Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano
PTAR 1	I	20.4	28.3	7.3	7.6	2.3	1.6	215.2	320.2	475.0	712.4	203.4	234.5	0.43	0.32
	B	21.2	27.3	7.2	7.1	6.7	6.6	12.2	19.4	49.3	60.7	11.4	12.6	0.23	0.20
	E	21.2	27.1	7.2	7.1	7.6	6.8	11.4	23.2	50.2	64.8	9.2	18.6	0.18	0.28
PTAR 2	I	19.6	26.2	7.2	7.2	4.0	2.0	358.2	412.5	675.2	646.2	215.2	296.1	0.42	0.46
	B	22.2	27.1	7.3	7.1	5.7	6.6	12.4	23.4	59.3	60.7	13.4	16.6	0.22	0.27
	E	23.7	28.1	7.3	7.1	5.5	6.6	15.1	27.5	60.2	47.8	11.4	17.2	0.12	0.35
PTAR 3	I	20.6	26.6	7.2	7.0	1.2	2.2	229.3	286.2	619.7	594.8	223.4	196.4	0.47	0.33
	B	21.2	27.1	7.3	7.1	6.5	5.6	12.1	20.4	59.1	60.6	7.4	12.6	0.12	0.20
	E	21.4	27.4	7.3	7.4	6.8	5.3	15.4	18.7	61.2	63.4	5.2	11.2	0.09	0.17
PTAR 4	I	20.8	24.8	7.2	7.6	2.2	1.7	314.5	258.4	778.2	674.2	241.9	218.5	0.33	0.32
	B	21.2	27.1	7.3	7.1	7.1	6.6	22.2	24.4	59.1	60.4	13.4	14.2	0.22	0.23
	E	21.2	27.2	7.3	7.1	7.1	6.1	20.1	26.4	57.0	57.2	10.2	14.6	0.11	0.25
<b>LMP</b>		<b>40*</b>		<b>6.5 - 8.5*</b>		<b>ND</b>		<b>40*, 35**</b>		<b>125**</b>		<b>30*, 25**</b>		<b>-</b>	

I = Influyente, B = efluente del clarificador secundario, E = efluente desinfectado. Los datos de SST, DQO, DBO<sub>5</sub> y DBO<sub>5</sub>/DQO son promedios mensuales (n=12). ND = No disponible. LMP = Límite máximo permisible. \*SEMARNAT-1996, \*\* Directive 91/271/EEC

### 2.3.2 Desempeño del método SPE/GC-MS

Mediante el método SPE/GC-MS se determinó la fracción disuelta de los DE en las muestras de agua residual. Para cada DE, las curvas de calibración fueron lineales en el rango de 10 a 250 ng/L con coeficientes de determinación aceptables ( $R^2 > 0.982$  en todos los casos). Los LDD oscilaron entre 0.20 ng/mL (TMS-4NP) y 4.91 ng/mL (Di-TMS-EE2). Mientras que, el tiempo de retención fue 7.5, 9.5, 11.5, 15.4 y 16.6 min para 4TOP, 4NP, BPA E2 y EE2, respectivamente (Figura 14). Por otra parte, la exactitud del método se estimó a partir de la recuperación de los DE y se obtuvieron resultados entre 74.6% (Di-TMS-EE2) y 103.4% (Di-TMS-BPA). Los intervalos de confianza del nivel bajo y alto de cada DE se muestran en la Tabla 10 e indicaron que la calibración del método proporciona resultados precisos a partir de las señales medidas por el instrumento con un 95% de confianza [112]. Así mismo, la precisión del método (estimada como la RSD) se evaluó mediante la repetibilidad, la cual osciló entre 2.1% (TMS-4TOP) y 4.9% (Di-TMS-EE2) en el punto bajo (25 ng/L), y desde 3.1% (TMS-4TOP) a 6.4% (Di-TMS-EE2) en el punto alto (230 ng/L) de la curva de calibración. Tanto la exactitud y la precisión del método se consideraron aceptables de acuerdo a las recomendaciones de la USEPA (recuperación 70 - 110% y  $RSD < 30\%$ ) para la determinación de DE en distintas matrices ambientales [110]. Además, los resultados obtenidos coincidieron adecuadamente con otros estudios previos en donde se utilizó la metodología SPE/GC-MS para la determinación de E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP en agua superficial [14,70]. De igual forma, los parámetros analíticos del método evaluado concordaron con el método reportado por Bina et al., (2018) para la determinación de 4NP y 4TOP en agua residual de nueve PTAR [96].

Tabla 10.- Parámetros analíticos del método empleado (SPE/GC-MS).

DE derivatizado	TR <sup>a</sup> (min)	Ecuación	Linealidad (R <sup>2</sup> )	IC <sup>b</sup> (95%)		LDD <sup>c</sup> (ng/mL)	LDC <sup>d</sup> (ng/mL)	Recuperación (%) 150 ng/mL (n = 2)	Precisión (RSD <sup>e</sup> %)	
				10 ng/mL (n = 3)	250 ng/mL (n = 3)				25 ng/mL (n = 3)	230 ng/mL (n = 3)
TMS-4TOP	7.5	y = 0.0232x + 0.0795	0.9933	9.9 ± 0.15	247.8 ± 8.5	0.27	0.91	93.9	2.1	3.1
TMS-4NP	9.5	y = 0.0247x + 0.3093	0.9844	10.1 ± 0.25	246.4 ± 8.5	0.20	0.86	81.6	2.9	5.1
Di-TMS-BPA	11.5	y = 0.0113x + 0.1975	0.9821	10.1 ± 0.22	253.3 ± 4.6	0.53	1.77	103.4	2.4	4.9
Di-TMS-E2	15.4	y = 0.0041x + 0.0172	0.9961	9.8 ± 0.35	248.1 ± 12.6	0.21	0.71	77.5	2.6	6.1
Di-TMS-EE2	16.6	y = 0.002x - 0.004	0.9978	9.8 ± 0.32	251.6 ± 9.1	1.1	3.01	74.6	4.9	6.4

<sup>a</sup>Tiempo de retención, <sup>b</sup>Intervalos de confianza del 95%, <sup>c</sup>Límite de detección, <sup>d</sup>Límite de cuantificación, <sup>e</sup>Desviación estándar relativa.



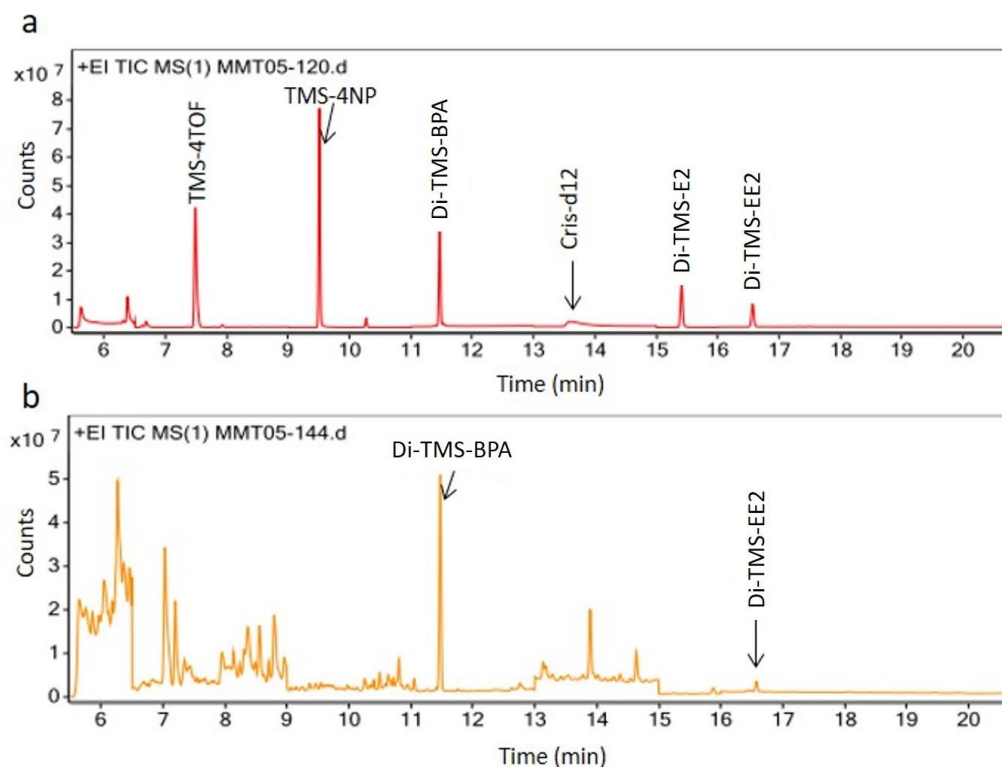


Figura 14.- a) Cromatograma GC-MS correspondiente a una mezcla de estándares (250 ng/mL de cada DE), b) cromatograma GC-MS de una muestra recolectada en la PTAR 2 (invierno).

### 2.3.3 Presencia de los DE en PTAR del AMM

En la Tabla 11 se resumen los niveles y la frecuencia de los DE en las cuatro PTAR durante la temporada de invierno y verano. La mayoría de los DE se detectaron con una frecuencia superior al 41% ( $n = 12$ ), con excepción de E2 en invierno (16.7%). Además, cabe destacar que tanto EE2 y 4TOP tuvieron una frecuencia del 100% en verano, es decir, fueron detectados en todas las muestras de agua residual recolectadas en esa temporada, lo cual podría estar asociado con las condiciones climáticas y actividades antropogénicas propias del verano en el AMM. Por su parte, autores como Félix-Cañedo et al., (2013) reportaron la detección de algunos DE en muestras de agua superficial de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México ( $n = 9$ ). La frecuencia con la que detectaron estos DE fue de 13 - 63% para

BPA y 43 - 75% para 4NP, mientras que E2 y EE2 no fueron detectados en ningún caso [118]. De forma similar, Ronderos-Lara et al., (2018) detectaron EE2, E2, BPA y 4NP en agua superficial (Morelos, México) con una frecuencia de 62.5, 25.0, 25.0 y 6.25%, respectivamente (n = 16) [14], en su estudio EE2 destacó como el DE de mayor frecuencia, lo cual también concuerda con los resultados del presente estudio. También, Díaz-Torres et al., (2013) analizaron muestras de agua superficial del lago de Xochimilco (Ciudad de México) y reportaron la detección de E2 y BPA en el 89 y 78% de las muestras analizadas, respectivamente (n = 19). Estos datos revelan la amplia distribución de los DE estudiados, tanto en agua residual y superficial, así como el potencial impacto que pueden generar las zonas densamente pobladas sobre los sistemas acuáticos, principalmente por las descargas de agua residual.

Por otra parte, en la Figura 15 se muestra la concentración de los DE en las PTAR, los datos se organizaron con respecto a las temporadas y a los sitios de muestreo y se observaron diferencias en la distribución de estos contaminantes entre los distintos puntos de las PTAR y entre temporadas. En invierno, los niveles de los DE en los influentes (0.1 - 450 ng/L) fueron superiores a las detectadas en los efluentes de las PTAR (0.2 - 26.8 ng/L). Cabe resaltar que durante el verano, los niveles de EE2 incrementaron en los efluentes de la PTAR 1 y 2; así mismo, los niveles de E2 y 4TOP incrementaron en los efluentes de la PTAR 1 y 3 y en el caso de 4TOP también aumentó en la PTAR 4. Este fenómeno puede estar asociado con el incremento de la temperatura del agua residual durante el verano y su efecto sobre los procesos biológicos en las PTAR, lo que favorece el cambio de fase, la reactivación e incremento de los niveles de DE.

En verano, 4TOP fue detectado en los cuatro efluentes (0.4 - 5.0 ng/L) mientras que en invierno, solo se detectó en el efluente de la PTAR 1 (0.2 ng/L). De forma similar, autores como Yu, Wu, & Chang (2013) [97] analizaron distintos DE, entre ellos BPA, 4TOP y 4NP en cinco PTAR (California, USA) y reportaron que la

concentración de DE fue mayor en invierno que en verano. Ellos atribuyeron este fenómeno principalmente a las variaciones estacionales y a las actividades industriales que pueden variar durante el transcurso del tiempo. Además, estas diferencias entre sitios y estaciones también ha sido observada por otros autores en estudios previos [95,118,119] y lo atribuyeron principalmente al grado de contaminación antropogénica, los gradientes de contaminación entre áreas, incremento o disminución de las actividades industriales, e incluso a los factores ambientales tales como radiación solar, precipitación, temperatura, entre otros [66,97]. Un análisis más completo acerca del comportamiento de cada DE en las PTAR se presenta más adelante.

Tabla 11.- Concentración detectada de los cinco DE en las PTAR del AMM.

		E2 (ng/L)		EE2 (ng/L)		BPA (ng/L)		4NP (ng/L)		4TOP (ng/L)	
		Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano
PTAR 1	I	<LDD	0.4	<LDD	4.9	9.9	1.9	<LDD	0.6	0.7	1.2
	B	<LDD	1.1	<LDD	3.5	9.8	<LDD	<LDD	0.5	0.3	0.9
	E	<LDD	2.4	1.8	26.8	<LDD	<LDD	<LDD	0.2	<LDD	5.0
PTAR 2	I	2.7	3.2	118.2	8.1	450.0	4.4	5.4	0.4	3.9	58.8
	B	<LDD	<LDD	1.3	21.8	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	1.6
	E	<LDD	<LDD	5.9	13.8	0.5	<LDD	2.3	<LDD	0.6	0.4
PTAR 3	I	15.1	8.1	407.5	20.4	94.7	4.0	1.7	18.9	<LDD	1.3
	B	<LDD	1.3	22.1	1.9	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	2.6	0.8
	E	<LDD	9.5	8.8	14.5	3.0	<LDD	0.3	<LDD	<LDD	1.5
PTAR 4	I	<LDD	5.4	5.0	22.2	<LDD	12.1	<LDD	<LDD	3.8	0.9
	B	<LDD	<LDD	4.2	24.2	4.1	0.5	1.2	1.6	7.0	1.7
	E	<LDD	0.6	1.6	5.5	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	2.3
Frecuencia (%)		16.7	75.0	83.3	100.0	58.3	41.7	41.7	50.0	58.3	100.0
Rango (ng/L)		2.7 - 15.1	0.4 - 9.5	1.3 - 407.5	1.9 - 26.8	0.5 - 450.0	0.5 - 12.1	0.3 - 5.4	0.2 - 18.9	0.3 - 7.0	0.8 - 58.8
CMR		1 ng/L		0.035 ng/L		10 ng/L		300 ng/L		100 ng/L	

I = Influyente, B = efluente del clarificador secundario, E = efluente desinfectado, CMR = Concentración máxima recomendada

LDD = Límite de detección. Los resultados se muestran como promedio de un análisis replicado.

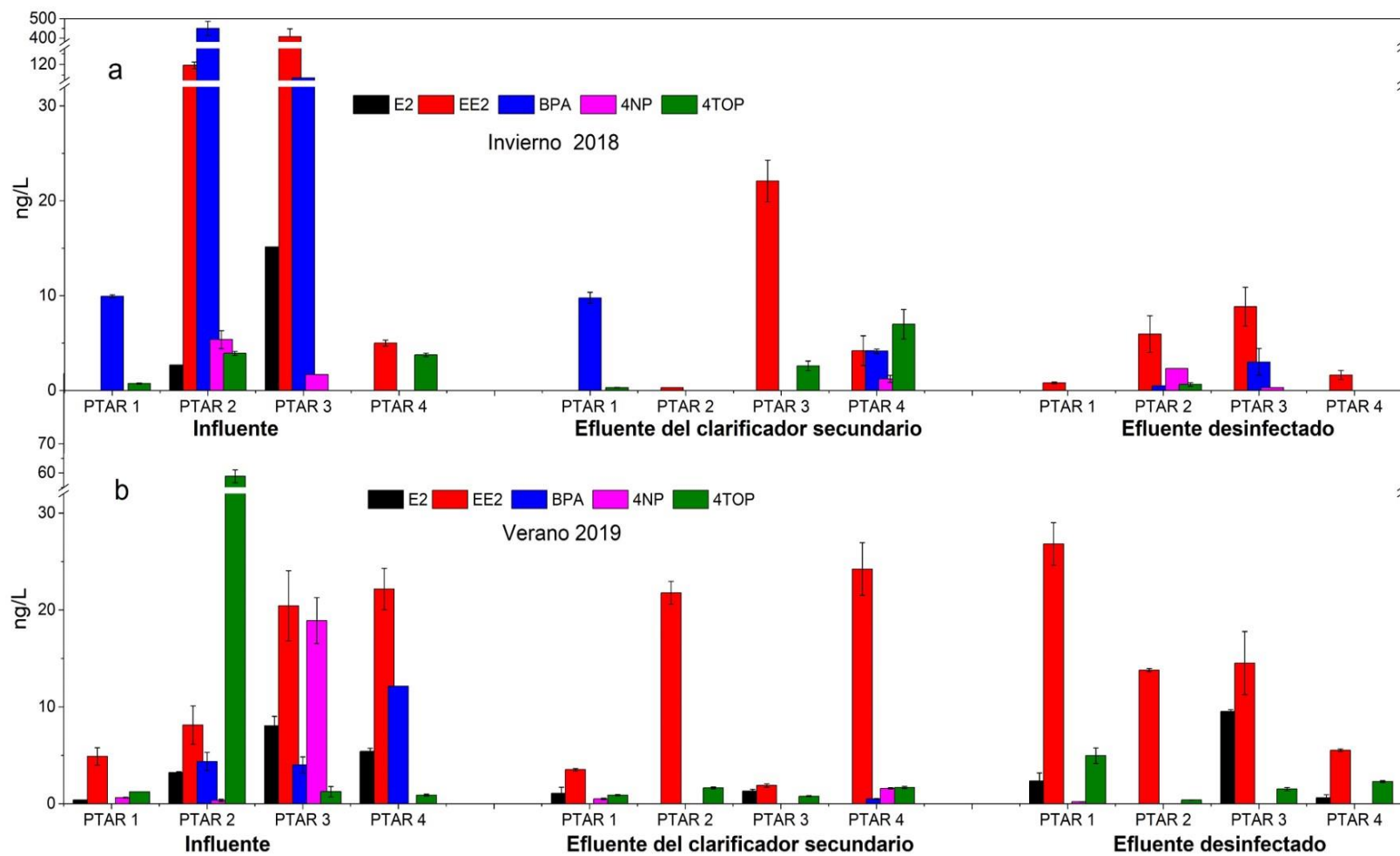


Figura 15.- Distribución de la concentración de los cinco DE detectados en PTAR del AMM. a) invierno 2018, b) verano 2019.

### 2.3.3.1. Comportamiento de los estrógenos E2 y EE2

Tanto E2 como EE2 son considerados sustancias prioritarias por la Comisión Europea ya que representan un serio riesgo para los ambientes acuáticos debido a su elevado potencial estrogénico [30]. Respecto a E2, su frecuencia en el invierno fue baja (16%) y se encontró solamente en los influentes de la PTAR 2 y 3 (2.7 y 15.1 ng/L, respectivamente). Sin embargo, durante el verano, E2 fue detectado con mayor frecuencia (75%) en los influentes de las cuatro PTAR (0.4 - 8.1 ng/L) y en los efluentes de las PTAR 1, 3 y 4 (0.6 - 9.5 ng/L). Estos valores fueron menores que los encontrados por Belhaj et al., (2016) y Estrada-Arriaga et al., (2016) (entre 20 y 30 ng/L), en efluentes de PTAR en Túnez y en el Valle de México, respectivamente, lo que puede atribuirse principalmente a factores antropogénicos como los hábitos de consumo y la tasa de excreción en la población [6,65].

Por otra parte, EE2 fue el DE detectado con mayor frecuencia en las PTAR en ambos periodos de muestreo (83% en invierno y 100% en verano) con alta concentración en los influentes de la PTAR 2 (118.2 ng/L) y PTAR 3 (407.5 ng/L) en invierno. EE2 se detectó en los efluentes de las cuatro PTAR en los dos periodos de muestreo y cabe resaltar que los niveles de EE2 en verano duplicaron lo encontrado en invierno (Tabla 11, Figura 15). En cuanto al marcado incremento en los niveles de E2 y EE2 durante el verano, autores como Zuo et al., (2006) señalaron que este fenómeno puede estar relacionado con el incremento de la temperatura, lo cual favorece una mayor actividad microbiana en el agua residual, reconvirtiendo los estrógenos conjugados a sus formas activas, principalmente a EE2 [120]. Además, para EE2 se ha reportado que su abundancia en el ambiente se debe principalmente al grupo funcional etinilo ( $\text{HC}\equiv\text{C}-$ ) que lo hace altamente resistente a la biodegradación [29]. Finalmente, cabe destacar que los niveles de E2 y EE2 en los efluentes de las PTAR (Tabla 11) fueron superiores a las concentración máxima recomendada en agua superficial para la protección de la vida acuática (1

ng/L y 0.035 ng/L, respectivamente) y esto representa un potencial riesgo para los ecosistemas donde se vierten estos efluentes.

### **2.3.3.2. Comportamiento del plastificante BPA**

BPA es considerado un potente disruptor endocrino y de acuerdo a la Comisión Europea es una sustancia prioritaria que representa un serio riesgo para los ambientes acuáticos [121]. BPA fue detectado principalmente en los influentes de las PTAR y sus niveles fueron más altos en invierno (9.9 - 450 ng/L) que en verano (1.9 - 12.1 ng/L), lo cual coincide con lo reportado por Yu et al., (2013) y Nie et al., (2012) [97,100] quienes observaron el mismo fenómeno para BPA. No obstante, durante el invierno, BPA fue detectado en los efluentes de la PTAR 2 y 3 (0.5 y 3 ng/L, respectivamente) pero no fue detectado en ninguno de los cuatro efluentes durante el verano. Por lo tanto, se observó que el incremento de la temperatura en el agua residual durante el verano (27 °C en promedio) pudo favorecer la eliminación de BPA en las PTAR, lo cual coincide con los estudios realizados por De la Torre (2011) y Nie et al., (2012) quienes también observaron la disminución de BPA durante el verano, lo cual fue atribuido al incremento de la actividad microbiana en las PTAR [92,100].

En estudios previos realizados en México, autores como Cruz-Esteban et al., (2013) reportaron la alta concentración de BPA en el influente (19000 ng/L) y efluente (5300 ng/L) de una PTAR durante el verano (Chiapas, México) [93]. De forma similar, Villarreal-Morales et al., (2020) reportaron altos niveles de BPA en los influentes de dos PTAR en el AMM (primavera 2018), la concentración detectada osciló entre 5900 y 16600 ng/L [16]. Al respecto, los altos niveles de BPA en las PTAR estudiadas puede estar relacionado a su posible cercanía con efluentes industriales con alto contenido de BPA.

### 2.3.3.3 Comportamiento de los alquilfenoles 4NP y 4TOP

Los compuestos alquilfenólicos 4NP y 4TOP son considerados importantes disruptores endocrinos y están incluidos en la lista de sustancias peligrosas para el medio acuático en donde se han establecido sus límites máximos en agua superficial (Tabla 11). Respecto a 4NP, fue detectado en distintos puntos de las PTAR tanto en invierno y verano, con una frecuencia de 41.7 y 50%, respectivamente. Durante el invierno, 4NP fue detectado en los influentes de la PTAR 2 y 3 en el rango de 1.7 - 5.4 ng/L, así como en los efluentes en el rango de 0.3 - 2.3 ng/L. Por otra parte, en verano se detectó 4NP en los influentes de la PTAR 1, 2 y 3 (0.4 - 18.9 ng/L) y solamente se detectó en el efluente de la PTAR 1 (0.2 ng/L), esto reveló que la eliminación de 4NP en las PTAR es mayor en verano que en invierno. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Yu et al., (2013) quienes detectaron menor concentración de 4NP (9 ng/L en promedio) en los influentes de cinco PTAR (California, USA) durante la temporada de verano [97]. Además, Nie et al., (2012) también reportaron que las temperaturas cálidas de la primavera y el verano favorecen la eliminación de 4NP en las PTAR, debido a una mayor actividad microbiana, comparada con las temporadas de clima frío (otoño e invierno) [100].

Por otra parte, durante el invierno, 4TOP fue detectado en los influentes de las PTAR 1, 2 y 4 (0.7 - 3.9 ng/L) y en el efluente la PTAR 2 (0.6 ng/L). Sin embargo, durante el verano, 4TOP se detectó en todos los puntos de muestreo, tanto en los influentes (0.9 - 58.8 ng/L) como en los efluentes (0.4 - 5.0 ng/L). A pesar de ello, la concentración de 4TOP reportada en este estudio es mucho menor a la reportada por otros trabajos como el de Bina et al., (2018) que detectaron 35.0 - 718.7 ng/L en influentes y 5.35 - 54.81 ng/L en efluentes de una PTAR urbana en Irán [96]. De forma similar, Yu et al., (2013) reportaron la detección de 4TOP en niveles de 80-3900 ng/L en influentes y <LOD - 100 ng/L en efluentes de cinco PTAR en California (USA), estos autores también observaron mayores niveles de 4TOP en



invierno que en verano y lo atribuyeron a la eliminación de 4TOP por el incremento de la actividad biológica en las PTAR durante el verano [97]. Sin embargo, en el presente estudio, el incremento de la concentración de 4TOP en verano puede estar más relacionado al aumento en el uso de detergentes y surfactantes en las actividades de limpieza doméstica e industrial como lo describen Bina et al., (2018) [96], ya que 4TOP proviene de la degradación biológica de los alquilfenoles etoxilados, ingredientes primarios de distintos agentes de limpieza [122].

### **2.3.4 Efecto estacional en la eliminación de los DE**

En trabajos previos, se ha estudiado el proceso de eliminación de DE en las PTAR y autores como Patroleco et al., (2015) y Schröder et al., (2016) lo atribuyen principalmente a los procesos de biodegradación y de adsorción en la fracción suspendida o sedimentable del agua residual [123,124]. Generalmente, estos dos procesos en las PTAR están relacionados con la temperatura y para los DE estudiados, cuando la temperatura disminuye, la adsorción aumenta y se reduce la tasa de biodegradación [123,125]. En este estudio, se realizaron dos muestreos en diferentes temporadas y se observaron algunas diferencias en la frecuencia y concentración de los DE entre ambos periodos (ver Tabla 11 y Figura 15). Se sugiere que el cambio de temperatura pudo favorecer ambos mecanismos de eliminación, considerando sus diferentes características fisicoquímicas, incluyendo pKa, Kow y solubilidad. En este sentido, las temperaturas cálidas del verano y en consecuencia, el incremento de la actividad microbiana, pudieron favorecer la eliminación de BPA y 4NP en las cuatro PTAR estudiadas, lo cual coincide con lo descrito por Yu et al., (2013) y Nie et al., (2012) [97,100], quienes describieron que los DE se eliminan de manera más eficaz en temperaturas cálidas. En contraste, en este estudio se observó que la concentración y la frecuencia de EE2 y 4TOP fueron mayores durante la temporada cálida. Lo cual coincide con lo reportado por Zuo et al., (2006) y Lee et al., (2013) quienes describieron que la

actividad microbiana promovida por el aumento de la temperatura puede generar la reconversión de los estrógenos conjugados inactivos y a la biodegradación de los alquilfenoles etoxilados, dando lugar a altos niveles de EE2 y 4TOP en el ambiente [120,122].

Por otra parte, a partir de los niveles de DE detectados en los distintos puntos de las PTAR (Tabla 11) se realizó un análisis de conglomerados para estudiar las similitudes entre los sitios y las temporadas de muestreo. El algoritmo empleado para la formación de los clúster estuvo sujeto al criterio jerárquico de varianza mínima de Ward (método de Ward), el cual relaciona en cada paso el par de clúster con la menor varianza total y que es proporcional a la distancia euclidiana entre los grupos estudiados [126]. Los resultados se muestran en el dendograma de la Figura 16 donde se identificaron tres conglomerados principales (Figura 16). El conglomerado I (izquierda) agrupó exclusivamente los influentes de las PTAR en invierno y verano, los cuales son diferentes de los efluentes secundarios y de los efluentes finales de las cuatro PTAR (grupo II y III), esto respalda lo comentado en la sección 2.3.3, donde se destacó que los mayores niveles de DE se detectaron en los influentes de las PTAR, que está asociado con el mayor nivel de contaminación del agua residual. Dentro del conglomerado I, las distancias (>5 unidades) muestran un menor grado de similitud entre los sitios de muestreo con respecto a las distancias de los conglomerados II y III. Esto refleja la variación de los niveles de DE en los influentes de las PTAR, en ambos periodos de muestreo. Aparte, el conglomerado II agrupó los efluentes secundarios y terciarios de las PTAR por sus similitudes en la temporada de verano. Así mismo, el conglomerado III agrupó a los efluentes secundarios y terciarios en la temporada de invierno. Esto denota que las variaciones ambientales entre cada temporada de estudio regularon en cierta medida la presencia de los cinco DE en las cuatro PTAR estudiadas.

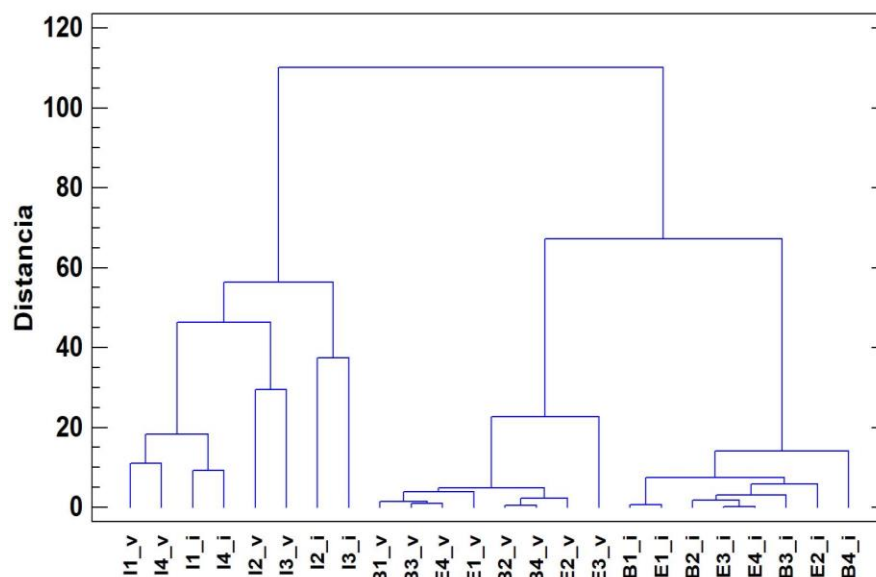


Figura 16.- Dendrograma que muestra las similitudes entre los niveles de DE y los sitios de muestreo en ambas temporadas de estudio (I = Influyente, B = efluente del clarificador secundario, E = efluente desinfectado, i=invierno 2018, v= verano 2019, 1 - 4 = PTAR 1 - 4).

### 2.3.5 Correlación entre los DE y las características del agua residual en las PTAR

El uso de las técnicas de estadística multivariante, como el análisis de correlación de Spearman y el análisis de factores son herramientas útiles para describir el comportamiento de los DE en las aguas superficiales [64,93,127-130]. Sin embargo, pocos estudios se han centrado en revelar el rol de los parámetros físicos y químicos del agua residual en la ocurrencia de los DE [122,131].

En este estudio, se determinaron los coeficientes de correlación de Spearman para identificar las relaciones entre los DE y las principales características del agua residual en las dos temporadas de muestreo. Como se puede ver en la Tabla 12, E2 y EE2 se correlacionaron significativamente ( $r = 0.4835$ ,  $p < 0.05$ ). Este resultado se atribuyó a sus estructuras moleculares y fuentes de origen similares, como las descargas domésticas y hospitalarias. De igual forma, BPA y 4NP se correlacionaron significativamente ( $r = 0.5180$ ,  $p < 0.05$ ) y también pueden estar

asociados con su procedencia como son el agua residual doméstica y/o industrial [122]. La correlación entre BPA y 4NP atribuida a su procedencia también fue observada por Stasinakis et al., en agua de río (Grecia) [131]. Por otra parte, 4TOP se correlacionó significativamente con SST ( $r = 0.4529$ ,  $p < 0.05$ ) y DBO<sub>5</sub> ( $r = 0.4080$ ,  $p < 0.05$ ), esta asociación de 4TOP con los indicadores de partículas suspendidas y materia orgánica concordó con lo informado por Xu et al. [132]. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, en este trabajo se observó que el aumento de la frecuencia de 4TOP puede estar asociado al incremento de la temperatura en el agua residual en el verano y al aumento de los niveles de SST y DBO<sub>5</sub> en esta temporada (ver Tabla 10).

Tabla 12.- Matriz de correlación de las variables estudiadas en las muestras de agua residual (datos de ambos periodos de estudio).

	E2	EE2	BPA	4NP	4TOP	DQO	DBO <sub>5</sub>	SST	OD	Temp
EE2	<b>0.4835</b>									
BPA	0.2989	0.2083								
4NP	0.3006	0.3754	<b>0.5180</b>							
4TOP	0.2442	0.3984	0.0300	0.2650						
DQO	<b>0.5694</b>	0.3998	<b>0.4400</b>	0.3460	0.3638					
DBO <sub>5</sub>	<b>0.4339</b>	0.3035	<b>0.4310</b>	0.2490	<b>0.4080</b>	<b>0.7125</b>				
SST	<b>0.4739</b>	0.3801	<b>0.4600</b>	0.3350	<b>0.4529</b>	<b>0.7194</b>	<b>0.9202</b>			
OD	<b>-0.5841</b>	-0.2760	<b>-0.4430</b>	-0.1900	-0.1560	<b>-0.7530</b>	<b>-0.7134</b>	<b>-0.6723</b>		
Temp	0.3846	0.2313	-0.2100	0.0820	0.1542	0.1031	0.3234	0.3564	-0.2109	
pH	-0.1814	-0.1741	0.1672	-0.1510	-0.2912	0.0790	-0.2314	-0.2481	-0.1020	<b>-0.541</b>

Las correlaciones significativas ( $r > 0.406$ ,  $N = 24$ ,  $\alpha = 0.05$ ) se denotaron en negritas.

Asimismo, se observó la correlación positiva de E2 y BPA con DQO, DBO<sub>5</sub> y SST (0.4310 - 0.5694,  $p < 0.05$ ) y esto sugirió la asociación de estos DE con el contenido de materia orgánica en el agua residual. Del mismo modo, Lee et al., (2013) observaron una correlación positiva entre los DE y los indicadores de contaminación orgánica (DQO y DBO<sub>5</sub>), atribuida a la relación simultánea entre altos niveles contaminación y los DE vertidos a través de las corrientes de agua residual [122].

Adicionalmente, se realizó un análisis de factores con rotación Varimax para explicar aún mejor las asociaciones entre las variables estudiadas en los sitios de muestreo. A partir de los resultados, se extrajeron cuatro factores que explican el 83.2% de la varianza total y los dos primeros factores que explican el 59.4% de la varianza se representaron gráficamente en la Figura 17.

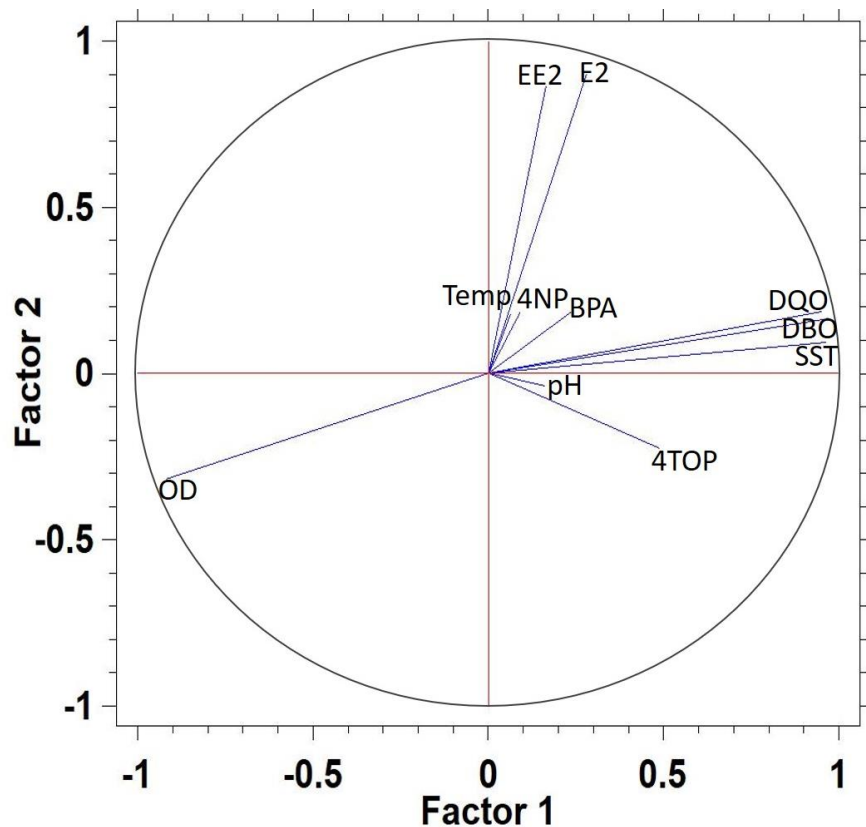


Figura 17.- Gráfico 2D del análisis de factores con rotación Varimax.

En la Tabla 13, las cargas factoriales proporcionan la correlación entre los parámetros de calidad del agua y los DE. Las cargas factoriales <0.4 se consideraron como correlación débil y >0.6 se han descrito como una correlación fuerte, mientras que las cargas entre 0.4 y 0.6 se consideraron moderadas [133,134].

Tabla 13.- Matriz del análisis de factores (rotación Varimax).

	Factores			
	1	2	3	4
E2		<b>0.901505</b>		
EE2		<b>0.866633</b>		
BPA				<b>0.805005</b>
4NP				<b>0.455946</b>
4TOP	<b>0.489322</b>		<b>0.631473</b>	
DQO	<b>0.952489</b>			
DBO <sub>5</sub>	<b>0.972765</b>			
SST	<b>0.963994</b>			
OD	<b>-0.919841</b>			
Temp			<b>0.514733</b>	<b>-0.708474</b>
pH			<b>-0.910881</b>	
Varianza explicada (%)	42.39	17.00	13.15	10.67

Se muestran las correlaciones significativas (carga  $\geq 0.4$ , N = 24).

De este modo, el primer factor explicó el 42.39% de la varianza, y estuvo constituido por 4TOP, DQO, DBO<sub>5</sub> y SST, revelando la asociación de 4TOP con el nivel de contaminación orgánica del agua residual, lo que concuerda con el análisis de correlación de Spearman y el gráfico de factores (Figura 17), esto podría explicar el marcado aumento de 4TOP durante el verano, donde los niveles de SST y DBO<sub>5</sub> fueron más altos que en invierno. Además, cabe destacar la asociación negativa de

OD con los indicadores de contaminación en el factor 1 (DQO, DBO<sub>5</sub> y SST), lo cual concuerda con la sección 2.3.1, donde se mencionó que el nivel de OD disminuye cuanto mayor es el grado de contaminación del agua residual debido al consumo de OD durante la degradación biológica de la materia orgánica.

El segundo factor explicó el 17.0% de la varianza, y estuvo conformada principalmente por E2 y EE2. Así mismo, en el gráfico de factores se aprecia la fuerte asociación entre estos dos DE, sugiriendo posibles fuentes y comportamientos similares en las PTAR. El tercer factor (13.15% de la varianza) estuvo constituido por 4TOP, temperatura y pH, lo que indicó la asociación de estos parámetros fisicoquímicos con los niveles de 4TOP durante el verano. De este modo, las temperaturas cálidas del verano y el descenso de los niveles de pH pudieron favorecer la biodegradación de los alquilfenoles etoxilados, utilizados en la fabricación de detergentes y productos de limpieza, para dar lugar a grandes cantidades de 4TOP y otros subproductos [122,134]. El cuarto factor explicó el 10.67% de la varianza y fue integrado por BPA y 4NP, correlacionados negativamente con la temperatura. Esto explica la disminución en la frecuencia de BPA y 4NP en la temporada cálida. Este resultado estuvo de acuerdo con estudios previos que describen la correlación negativa entre BPA, 4NP y la temperatura, en los ecosistemas fluviales [122]. Por lo tanto, como se describió anteriormente, la temperatura cálida del verano que favorece el incremento de la actividad microbiana dio lugar a la eliminación de BPA y 4NP en las PTAR estudiadas.

## **2.4 Conclusiones de la etapa I**

Los DE seleccionados no son eliminados completamente en las cuatro PTAR estudiadas en el AMM y ello puede representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua receptores y los organismos existentes en estos sitios, particularmente para los ecosistemas asociados a los ríos Pesquería y Santa Catarina. Sin embargo, es necesario un seguimiento a largo plazo y un extenso estudio de los organismos expuestos para evaluar el riesgo ecológico. Por otra parte, E2 y EE2, así como BPA y 4NP, se correlacionaron significativamente, lo que indicó que tienen un comportamiento similar en el agua residual. Además, se identificó una clara asociación entre E2, EE2, BPA, 4TOP y los indicadores de contaminación orgánica de las muestras. Por otra parte, la temperatura cálida en el verano favoreció la eliminación de BPA y 4NP, así como el aumento de los niveles de 4TOP y EE2, lo cual se atribuyó a procesos de biodegradación y reconversión. La información proporcionada en este estudio puede contribuir a reducir el impacto de los DE en el medio acuático y en la salud humana mediante la prevención de la contaminación y la mejora de los procesos de tratamiento del agua residual.



# CAPÍTULO 3

## **Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales $x\text{Fe-BiOBr-yN}$**

En este capítulo se describe la metodología y los resultados correspondientes a la Etapa II, la cual consistió en la síntesis del semiconductor BiOBr modificado con diferentes proporciones de Fe y N. Además, se presenta una caracterización detallada de los materiales obtenidos y su eficiencia en la degradación de BPA como contaminante modelo bajo radiación visible. Posteriormente, a partir de los resultados de degradación de BPA, se estimaron las cinéticas de reacción y mediante un ANOVA se observó el efecto de los factores Fe y N sobre la eficiencia de BiOBr para degradar BPA. Finalmente, mediante la prueba de Tukey se identificaron los tratamientos con diferencias significativas y se seleccionaron los materiales con la mayor actividad fotocatalítica, bajo radiación visible.

## 3.1. Materiales y métodos

### 3.1.1 Reactivos

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se utilizaron sin previa purificación. Nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 99%), nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%), urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 99%) y BPA ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , 99%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). El etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , 99%) se adquirió con un proveedor local (DEQ, Monterrey, México). El acetonitrilo y agua grado HPLC se adquirieron de Tedia Company (OH, USA).

### 3.1.2 Síntesis de los materiales

Para la síntesis de los materiales  $x\text{Fe-BiOBr-yN}$  se emplearon distintas cantidades de Fe ( $x = 0, 1, 3\%$  m/m) y N ( $y = 0, 10$  y  $20\%$  m/m), dando un total de nueve materiales distintos. El proceso general para la preparación de estos materiales se describe a continuación, tomando como ejemplo la síntesis del material designado como 1Fe-BiOBr-10N (Figura 18). Primeramente, se prepararon dos disoluciones, la disolución A que contenía 3 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.19 mmol de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (como fuente de Fe) en 30 mL de etilenglicol. Aparte, una disolución B se preparó mezclando 3 mmol de CTAB y 8 mmol de urea (como fuente de N) en 30 mL de etilenglicol. Ambas soluciones se disolvieron mediante ultrasonificación durante 20 min. Posteriormente, la disolución B se añadió lentamente a la disolución A y se agitó magnéticamente durante 10 min. La disolución resultante se transfirió a los recipientes de teflón del equipo de microondas MARS 6 (CEM Corp. USA), el cual operó durante 20 min a  $160^\circ\text{C}$  y 450 W. Posteriormente, los recipientes de síntesis se enfriaron a temperatura ambiente y el material se recuperó por centrifugación. Finalmente, el material se lavó repetidamente con etanol y agua bidestilada y se secó a  $80^\circ\text{C}$  (12h). El resto

de los materiales se prepararon de forma similar utilizando el método descrito previamente, utilizando las cantidades de los precursores de Fe y N que se detallan en la Tabla 14, donde también se muestra la nomenclatura de los nueve materiales preparados.

Tabla 14.- Nomenclatura de los semiconductores preparados y cantidades utilizadas de los precursores de Fe y N.

#	Nomenclatura	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Urea (mmol)
1	BiOBr	--	--
2	1Fe-BiOBr	0.19	--
3	3Fe-BiOBr	0.55	--
4	BiOBr-10N	--	8
5	BiOBr-20N	--	17
6	1Fe-BiOBr-10N	0.19	8
7	1Fe-BiOBr-20N	0.19	17
8	3Fe-BiOBr-10N	0.55	8
9	3Fe-BiOBr-20N	0.55	17

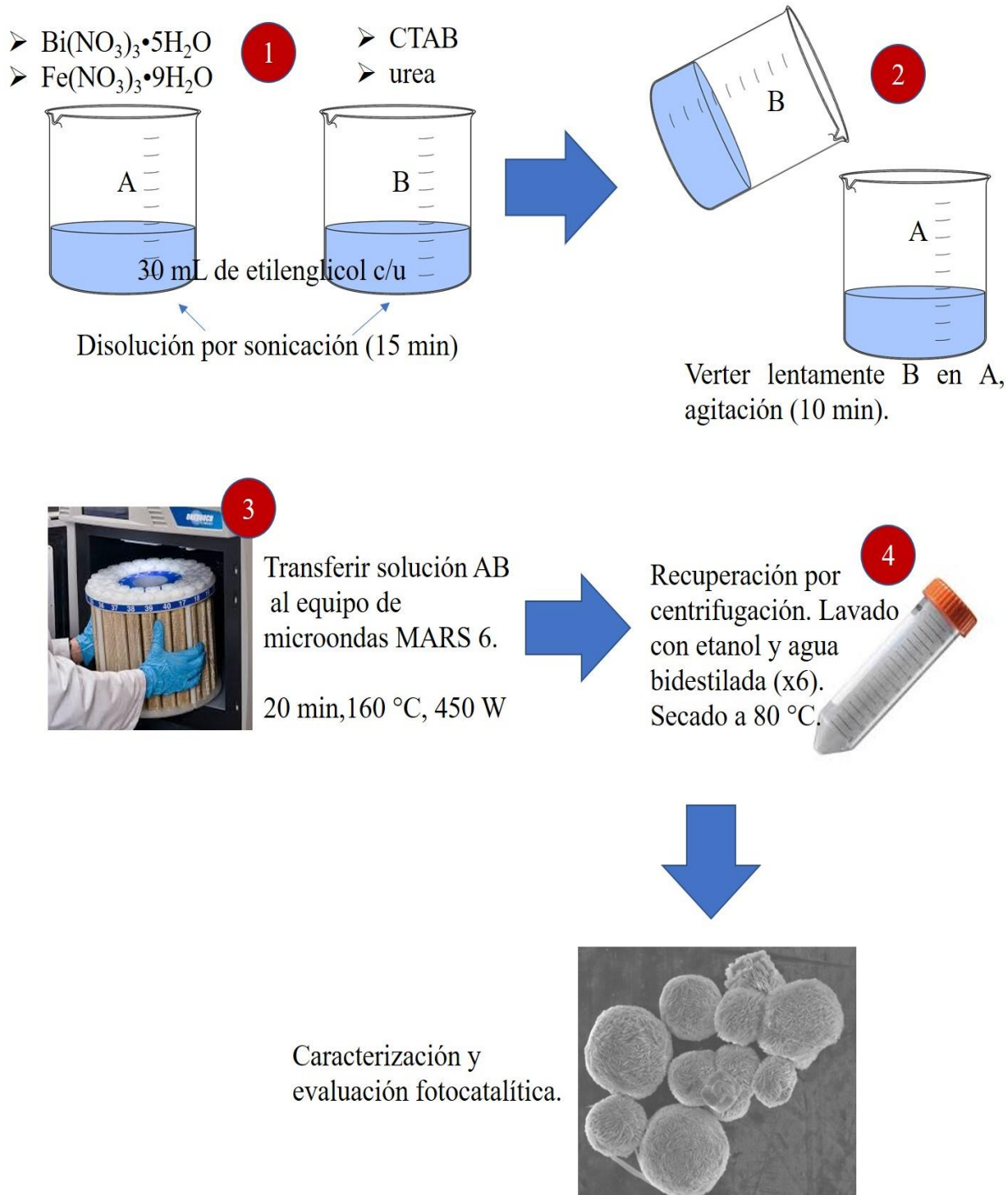


Figura 18.- Esquema general del proceso de síntesis de los materiales  $\text{xFe-BiOBr-yN}$ .

### 3.1.3 Caracterización

Los patrones DRX se obtuvieron usando un difractómetro Bruker AXS Modelo D2 PHASER (radiación Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a una velocidad de escaneo de  $0.1^\circ/\text{s}$  en el rango  $2\theta$  de  $5$  a  $80^\circ$ . Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de datos PDF-2 2013-2018 (The International Centre for Diffraction Data). El tamaño medio de los cristalitos se determinó mediante la ecuación de Scherrer [135] a partir de los planos (101), (200) y (203) de los patrones de difracción. Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un microscopio Raman (XRD Thermo Scientific) equipado con un diodo láser como fuente de radiación ( $780 \text{ nm}$ ). Los grupos funcionales en los materiales se identificaron mediante espectroscopía FT-IR (Bruker Alpha II) utilizando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR).

La morfología y la composición elemental de los materiales se estudió mediante SEM-EDX (JEOL JSM6510-LV). El área superficial específica de cada material se estimó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (TriStar II Plus, Micromeritics) utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución del tamaño de poro en cada material se estimó mediante el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Los estados de oxidación de los elementos presentes en los materiales se investigaron mediante XPS (PHI 5000 Versa Probe II, Al-K $\alpha$ ,  $1486.6 \text{ eV}$ ,  $25 \text{ W}$ ,  $15 \text{ kV}$ ). La  $E_g$  de cada material se estimó mediante los gráficos de la función de Kubelka-Munk a partir de los análisis de espectroscopía UV-Vis/DRS (Lambda 365, Perkin Elmer). La recombinación de portadores de carga fotoinducidos en los materiales se estudió a partir de los espectros PL a una longitud de onda de excitación de  $270 \text{ nm}$  (LS 55, Perkin Elmer).

Por otro lado, la cantidad de Fe incorporada en los catalizadores se determinó mediante AAS (SpectrAA 220 FS, Varian). Previo a este análisis,  $0.015 \text{ g}$  de cada material se digirió en una mezcla de  $\text{HNO}_3\text{:HCl}$  (4:1) mediante microondas (MARS 6, CEM) a  $180^\circ\text{C}$  durante  $20 \text{ min}$  y la disolución resultante se aforó a  $50 \text{ mL}$ .

Finalmente, la cantidad de N incorporado en los materiales se determinó mediante análisis orgánico elemental (AOE, Flash 2000 Thermo Scientific).

### **3.1.4 Evaluación fotocatalítica**

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la degradación de BPA en medio acuoso, el cual se empleó como contaminante modelo de DE. Para ello, se utilizó un diseño factorial completo  $3^2$  donde los factores evaluados fueron distintas cantidades de Fe ( $x = 0, 1, 3\%$  m/m) y N ( $y = 0, 10$  y  $20\%$  m/m), además, los experimentos se realizaron completamente al azar en un reactor Pyrex de 250 mL. Los catalizadores ( $0.5\text{ g/L}$ ) se dispersaron mediante agitación magnética en 200 mL de una disolución de BPA ( $5\text{ mg/L}$ ) sin ajuste de pH ( $\text{pH} = 6.5$ ). Antes de la irradiación con luz visible, la suspensión se agitó durante 30 min en la oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y BPA. Posteriormente, la suspensión se expuso bajo radiación visible utilizando una lámpara LED (LEDVANCE, OSRAM) con una intensidad de radiación de  $650\text{ W/m}^2$  y rango de emisión entre 430 a 650 nm; en la Figura 19 se presenta un esquema de los experimentos fotocatalíticos. Durante estos experimentos, se tomaron diferentes alícuotas a intervalos constantes (60 min) hasta 240 min, el catalizador se retiró por centrifugación (10000 rpm, 5 min) y se procedió a la cuantificación de BPA y de carbono orgánico total (COT, TOC-VCSH Shimadzu Corp.). Todos los experimentos se realizaron por triplicado a temperatura ambiente.

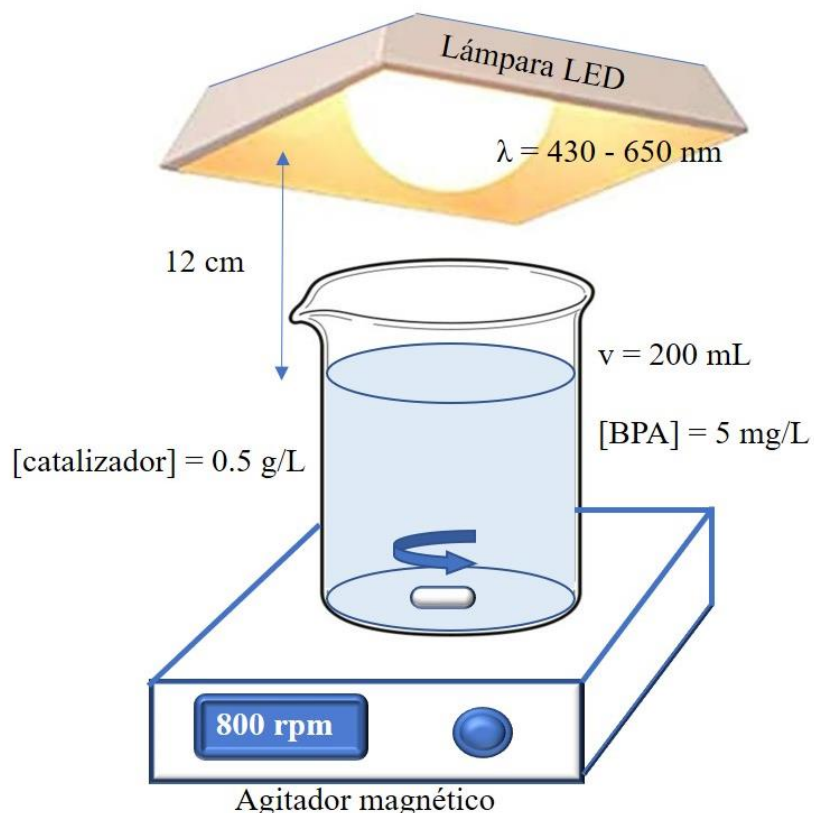


Figura 19.- Esquema del sistema de reacción empleado para la degradación de BPA.

### 3.1.5 Cuantificación de BPA por HPLC

La concentración de BPA se determinó mediante HPLC/UV-Vis en fase reversa (Perkin Elmer serie 200). Para ello, se preparó la curva de calibración de BPA en el rango de 0.5 - 10 mg/L. La precisión se evaluó en los extremos de curva de calibrado (1 y 10 mg/L) mediante la estimación de los intervalos de confianza del 95% utilizando las Ecuaciones 7 y 8. El LDD y LDC se estimó como el promedio de la señal del blanco más 3 y 10 veces su desviación estándar, respectivamente (Ecuación 9 y 10). Además, Para la separación del analito se utilizó una columna Hyperclon C18 (250 x 46 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) como fase estacionaria y una mezcla de

acetonitrilo/agua (60:40, v/v) como fase móvil, a un caudal de 1 mL/min. La detección de BPA se realizó a una longitud de onda de 226 nm y el cromatograma correspondiente se muestra en la Figura 20.

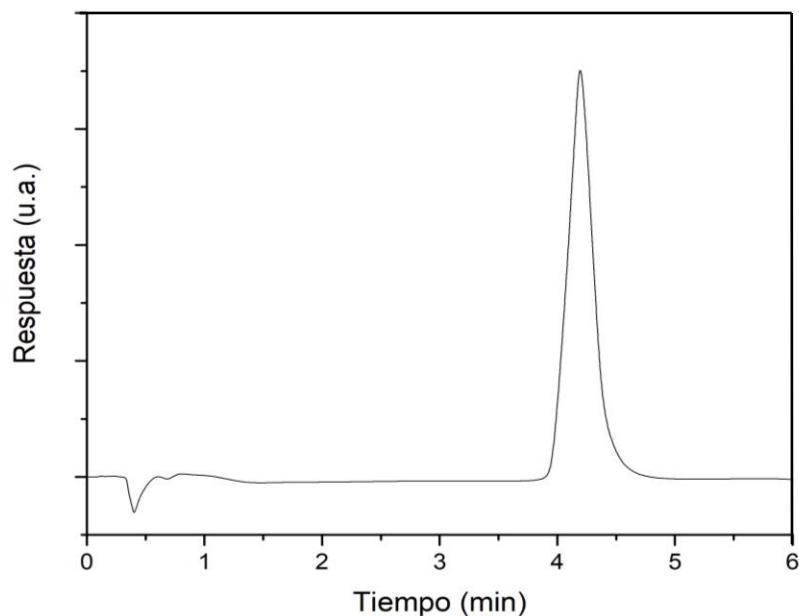


Figura 20.- Cromatograma de BPA en medio acuoso, tiempo de retención ( $t_R$ ) = 4.3 min a una concentración de 5 mg/L.

Tabla 15.- Parámetros analíticos del método para la cuantificación de BPA.

Ecuación	$(R^2)$	Precisión (IC)		LDD (mg/L)	LDC (mg/L)
		1 mg/L (n = 3)	10 mg/L (n = 3)		
BPA $y = 116.7x + 34.40$	0.997	$1.01 \pm 0.08$	$9.94 \pm 0.11$	0.09	0.15

IC = intervalos de confianza del 95%



### **3.1.6 Análisis estadísticos**

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el software Statgraphics Centurion (v16.1.03). Para estimar el efecto de Fe y N en la actividad fotocatalítica de BiOBr se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías. Además, las medias de los tratamientos se compararon mediante la prueba de Tukey para identificar los materiales con diferencias significativas. En ambos casos, se utilizó como variable respuesta el nivel de degradación de BPA (%) en 240 min y un nivel de significancia ( $\alpha$ ) del 5%.

## **3.2 Resultados y discusión**

### **3.2.1 Caracterización**

#### **3.2.1.1 Análisis DRX**

Los patrones de difracción de los nueve catalizadores se muestran en la Figura 21, en ella se observan los picos característicos de BiOBr en los valores  $2\theta$ :  $11.0^\circ$ ,  $25.1^\circ$ ,  $31.9^\circ$ ,  $32.3^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $46.3^\circ$  y  $57.2^\circ$  y corresponden a los planos cristalinos (001), (101), (102), (110), (112), (200) y (203), respectivamente; siendo el pico de difracción (110) el que presentó la mayor intensidad. Así mismo, los patrones DRX se compararon y coincidieron con la fase tetragonal de BiOBr (PDF 00-001-1004). Cabe señalar que no se observaron otros picos de difracción correspondientes a impurezas en los materiales. El análisis en la región  $2\theta$  de  $31.0^\circ$  a  $33.0^\circ$  (recuadro de la Figura 21), muestra ligeros desplazamientos hacia valores  $2\theta$  más altos y una marcada disminución en la intensidad de las señales (102) y (110) en los materiales modificados con Fe, lo cual indica cambios estructurales en estos materiales debido a la incorporación del elemento metálico [106]. Estos resultados coinciden con las observaciones de otros estudios cuando incorporaron Fe en BiOBr

[23,106,136]. En este sentido, tanto los desplazamientos como la marcada disminución de las señales se atribuyeron a la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en BiOBr [137], cuya diferencia en sus radios iónicos ( $\text{Fe}^{3+} = 0.79 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi}^{3+} = 1.03 \text{ \AA}$ ) [85] ocasionó la inhibición del crecimiento, la contracción y deformación de los cristales de BiOBr [23]. En este sentido, mediante la ecuación de Scherrer se confirmó que la incorporación de Fe redujo notablemente el tamaño de cristalito de los materiales preparados (Tabla 16).

Tabla 16.- Caracterización de los materiales preparados vía microondas.

Catalizador	$E_g$ (eV)	Tamaño de cristalito (nm)	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fe incorporado (% m/m)		N incorporado (% m/m)
				EDX	AAS	AOE
BiOBr	2.87	12.93	7.09	--	--	--
1Fe-BiOBr	2.12	7.78	16.26	1.0	0.96	--
3Fe-BiOBr	2.04	6.72	21.86	--	2.78	--
BiOBr-10N	2.84	14.83	10.97	--	--	0.17
BiOBr-20N	2.85	16.45	27.88	--	--	0.10
1Fe-BiOBr-10N	2.10	8.43	16.10	1.0	0.98	0.14
1Fe-BiOBr-20N	1.87	7.82	37.79	--	0.94	--
3Fe-BiOBr-10N	1.80	8.12	26.05	--	2.89	--
3Fe-BiOBr-20N	1.77	8.26	29.63	--	2.75	--

Con respecto al efecto de N en BiOBr, en estudios previos se ha utilizado urea y tiourea como precursor de N y no se observaron alteraciones en los patrones DRX [107,138]. Sin embargo, en este trabajo, la incorporación de N en BiOBr produjo el

incremento de las señales (102) y (110) y un ligero desplazamiento hacia menores valores  $2\theta$  (recuadro de la Figura 21), lo cual se asoció con variaciones en el entorno químico de BiOBr y al incremento del tamaño de cristalito de BiOBr debido a la sustitución de  $O^{2-}$  (1.40 Å) por  $N^{3-}$  (1.71 Å) [139] o a la incorporación intersticial de nitrógeno entre las placas de  $[Bi_2O_2]^{2+}$  [90] (ver Tabla 16).

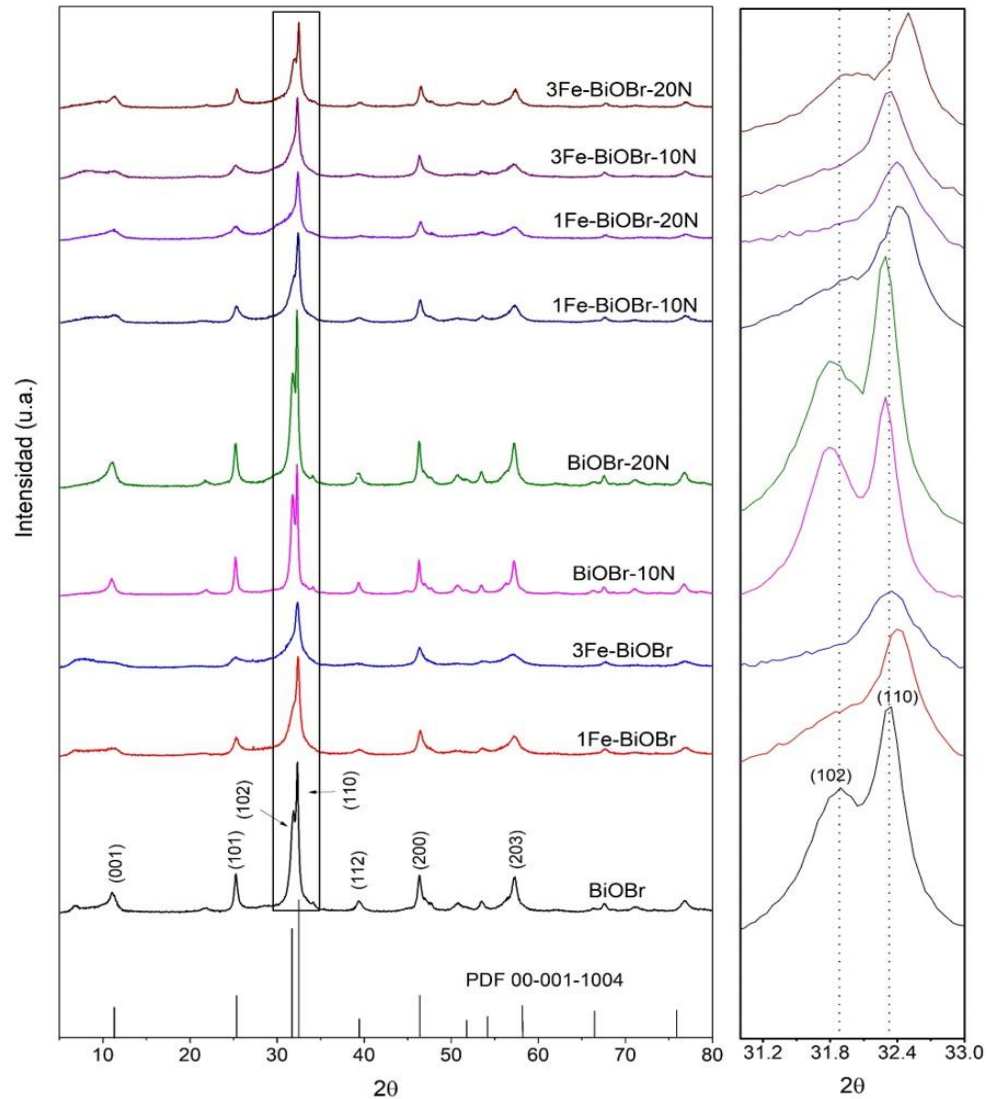


Figura 21.- Patrones DRX de los nueve materiales preparados.

### 3.2.1.2 Análisis Raman y FT-IR

El análisis Raman se realizó en el rango de 50 a 300  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 22) y las cuatro bandas ubicadas en 56.8, 95.0, 112.45 y 163.0  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento del enlace Bi-Br [140]. Así mismo, las intensidades de estas señales indicaron una buena cristalinidad de los materiales [140] excepto para algunos con un mayor contenido de Fe (3Fe-BiOBr y 3Fe-BiOBr-20N) sugiriendo que un mayor contenido de Fe en el material condujo a la deformación de su estructura cristalina, lo cual coincidió con los análisis DRX. Por otra parte, los espectros de 1Fe-BiOBr y 3Fe-BiOBr, muestran ligeros desplazamientos de las señales 112.45 y 95.0  $\text{cm}^{-1}$  hacia un menor número de onda y coincide con lo reportado por Wu et al., (2016) [141] quienes informaron que estos desplazamientos en las señales Raman se debe a la incorporación del elemento metálico en BiOBr, lo que se asoció con cambios en el arreglo cristalino de los materiales. Del mismo modo, el espectro de BiOBr-10N presentó ligeros desplazamientos en las señales 56.8 y 163.0  $\text{cm}^{-1}$  hacia menores números de onda y esto puede indicar que la incorporación de N provocó variaciones en la estructura química de BiOBr, tales como deficiencias de oxígeno [142].

Los análisis FT-IR se realizaron para cuatro materiales que se consideraron como representativos en este trabajo (BiOBr, 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N y 1Fe-BiOBr-10N), los resultados del análisis se muestran en la Figura 23 en donde las bandas observadas a 2350 y 845  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron al  $\text{CO}_2$  atmosférico fisisorbido en la superficie de los catalizadores [143–145]. La señal a 1630  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión O-H atribuidas al agua adsorbida en los catalizadores [146,147] y las bandas a 1479 y 1051  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de los enlaces Bi-Br en la estructura BiOBr, respectivamente [83]. Además, cabe destacar que se detectó la señal de iones nitrato residual a 1384  $\text{cm}^{-1}$  en los catalizadores BiOBr y BiOBr-N, provenientes de precursor de Bi empleado durante el proceso de síntesis. El espectro FT-IR de BiOBr puro muestra

una banda intensa en  $505\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento Bi-O en BiOBr [146,148,149] y la disminución de esta señal en los espectros de 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N y 1Fe-BiOBr-10N se asoció con las incorporaciones exitosas de Fe y N, lo que también concordó con los análisis Raman y DRX.

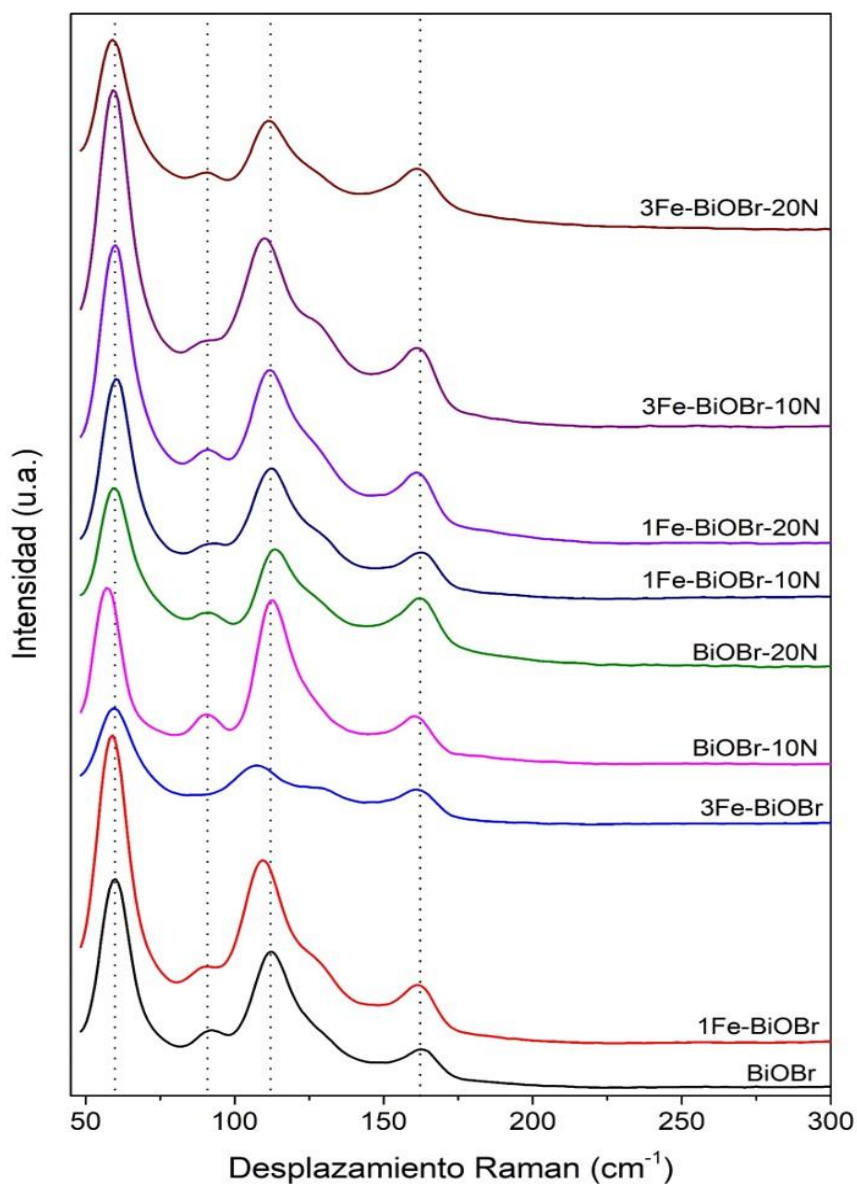


Figura 22.- Espectros Raman de los nueve materiales preparados vía microondas.

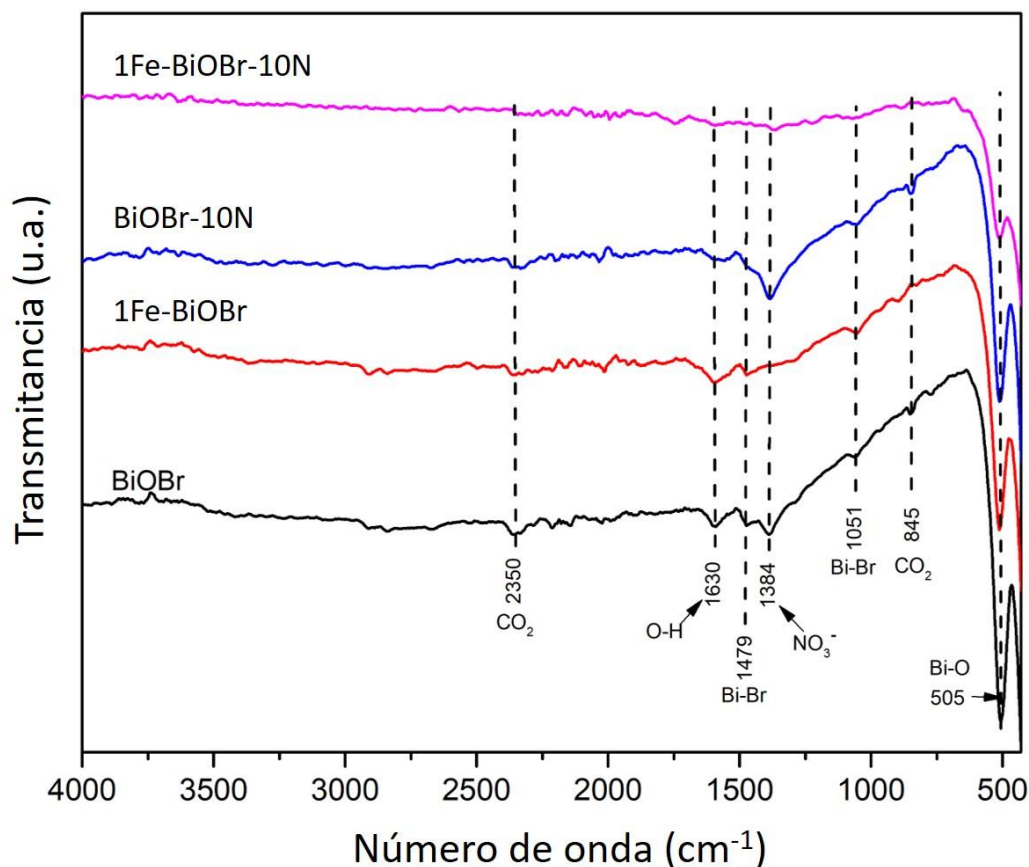


Figura 23.- Espectros FT-IR de cuatro materiales  $x\text{Fe-BiOBr-yN}$

### 3.2.1.3 Análisis SEM-EDX

Mediante SEM se analizaron cuatro materiales representativos de este trabajo (BiOBr, 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N y 1Fe-BiOBr-10N) y con ellos se ilustra el efecto de Fe y N en la morfología de BiOBr. En la Figura 24 se muestran las imágenes de los materiales estudiados y se observó que están conformados por partículas esféricas tipo flores con diámetros entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , ensamblados por nanoplacas en forma de pétalos entrelazados, dando lugar a espacios intersticiales conformando una estructura porosa abierta [136]. Estas estructuras esféricas porosas ya se han descrito anteriormente y se reportó que esta morfología se ve influenciada principalmente por el método de síntesis y las condiciones de reacción [104,150].

Por otro lado, mediante EDX se estudió la composición elemental de 1Fe-BiOBr-10N (Figura 25) y se observó la distribución homogénea de Fe, Bi, O y Br en el catalizador. Sin embargo, no fue posible estimar la distribución ni la concentración de N en el material debido a que su incorporación fue menor al LDD del equipo. Además, la incorporación de Fe en el material coincidió con la concentración teórica 1% (m/m) y fue posteriormente confirmada por AAS (Tabla 16). Por otra parte, el contenido de N en los catalizadores fue estimado por AOE (Tabla 16) y ello reveló que la cantidad de N en los materiales fue mucho menor a la concentración teórica prevista. La baja incorporación de N en BiOBr se atribuyó a la pérdida de urea por volatilización como  $N_2$ , durante la síntesis solvotermal [151].

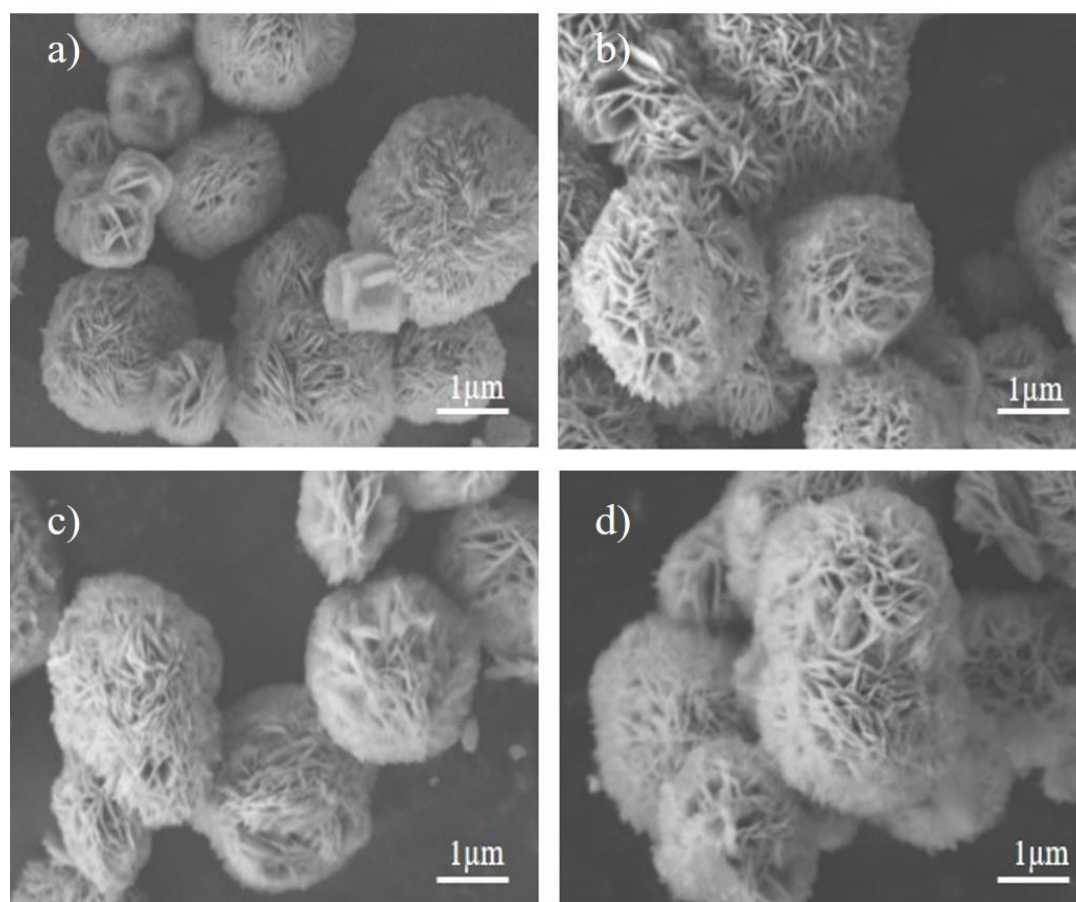


Figura 24.- Imágenes SEM (10000x) de cuatro materiales preparados, a) BiOBr, b) 1Fe-BiOBr, c) BiOBr-10N y d) 1Fe-BiOBr-10N.

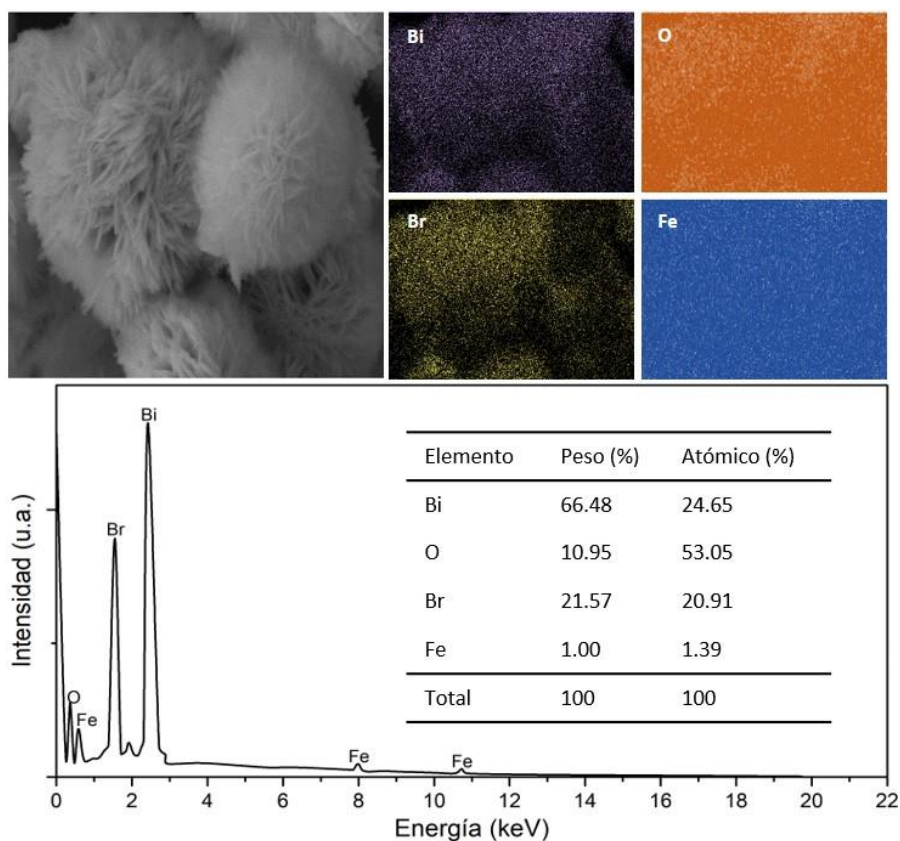


Figura 25.- Análisis EDX del material 1Fe-BiOBr-10N.

#### 3.2.1.4 Análisis adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

En la Figura 26, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los nueve materiales preparados, los cuales se clasificaron como isothermas tipo IV con lazos de histéresis en el rango 0.3 - 1.0  $p/p_0$ , que se asociaron con materiales mesoporosos [152]. El área superficial específica (ASE) de cada uno de los materiales se calculó mediante el método BET, obteniendo valores desde 7.09 hasta 37.79 m<sup>2</sup>/g para BiOBr y 1Fe-BiOBr-20N, respectivamente. En la Tabla 16 se detallan los resultados y se observó que la modificación de BiOBr con Fe y N favoreció el aumento del ASE. Estos resultados concordaron con estudios previos en donde se reportó que la incorporación de Fe en BiOBr contribuye en el



incremento del ASE [106,136]. Sin embargo, en este trabajo, se observó que la incorporación de N en BiOBr favoreció notablemente el incremento de este parámetro, siendo los materiales modificados con 20% de N los que tuvieron una mayor ASE de 27.88, 37.79 y 29.63 m<sup>2</sup>/g para BiOBr-20N, 1Fe-BiOBr-20N y 3Fe-BiOBr-20N, respectivamente; lo cual concuerda con las estimaciones de Jiang et al., (2014), quienes reportaron el notable incremento del ASE de BiOBr por la incorporación de N [90].

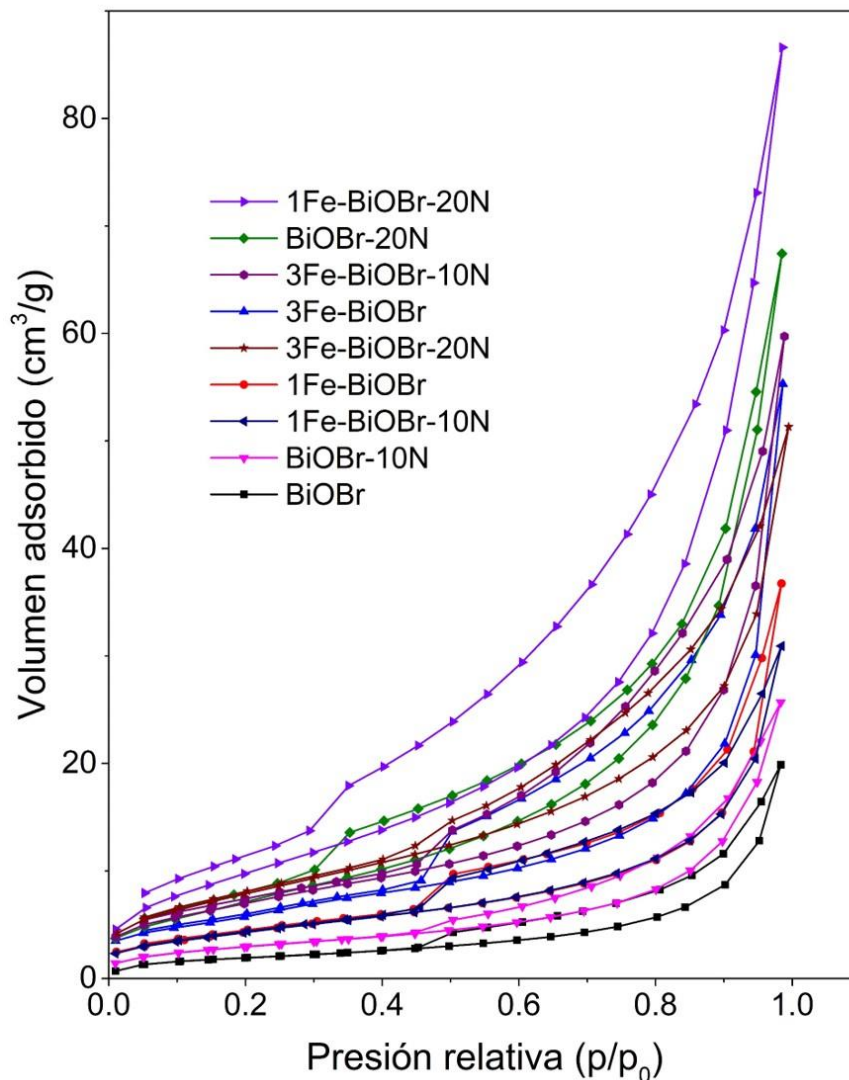


Figura 26.- Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales xFe-BiOBr-yN.

Por otro lado, la Figura 27 muestra la distribución del tamaño de poro en los materiales preparados, los cuales se estimaron mediante el método BJH. En la Figura se observa que la incorporación de Fe en BiOBr generó un incremento en el volumen de poro con diámetro entre 3 y 4 nm, siendo los materiales 1Fe-BiOBr y 3Fe-BiOBr los más abundantes en poros pequeños, concordando con lo reportado por Zhangsheng et al., (2012) [136]. En contraste, la incorporación de N en BiOBr redujo el volumen de poros pequeños y favoreció el incremento y la distribución homogénea de mesoporos entre 3 y 45 nm, lo cual concordó con reportes previos en donde se estimó que la modificación de BiOBr con N favoreció la distribución de poros entre 3 y 25 nm [89]. Por lo tanto, el incremento en el ASE y el volumen de poros en los materiales modificados puede favorecer la mejora de la actividad fotocatalítica de BiOBr debido a la generación de una mayor cantidad de sitios activos y mejores rutas de transporte entre reactivos y productos [150].

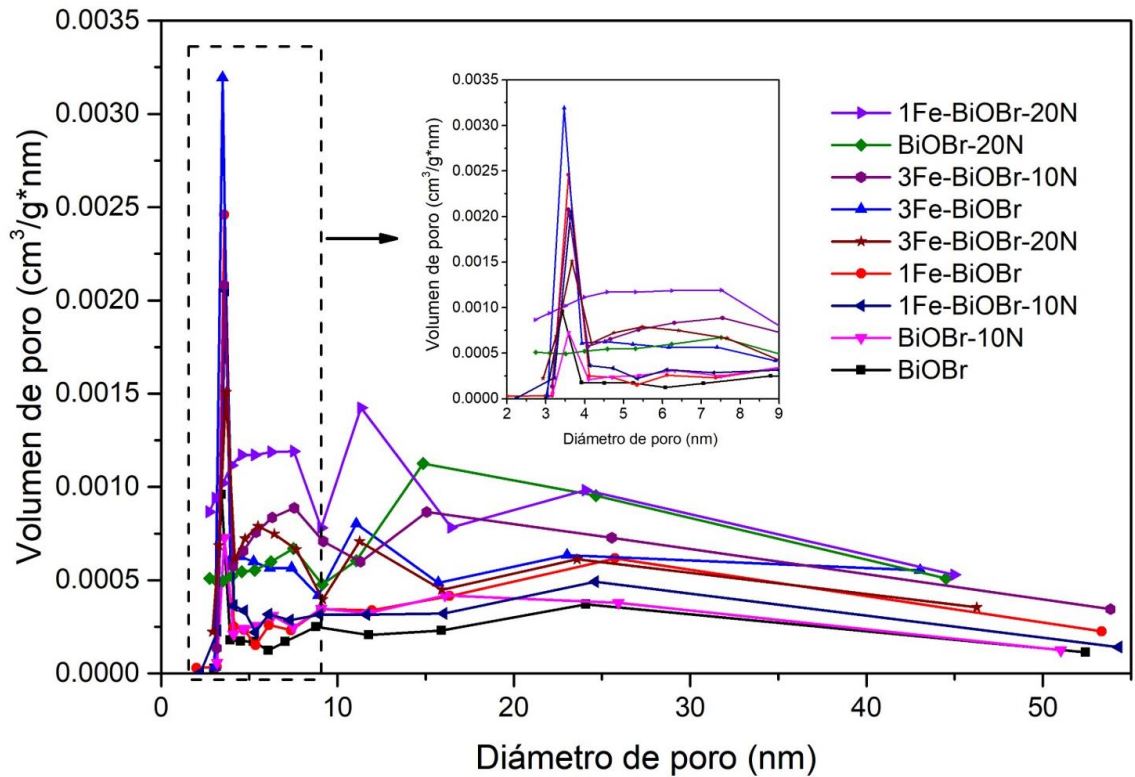


Figura 27.- Distribución de los tamaños de poro de los materiales xFe-BiOBr-yN.

### 3.2.1.5 Análisis XPS

Mediante el análisis XPS se estudiaron los estados de oxidación de los elementos presentes en dos materiales (BiOBr y 1Fe-BiOBr-10N). Los espectros XPS (Figura 28a) confirmaron la presencia de Bi, O y Br en ambos catalizadores, así como la incorporación de Fe y N en 1Fe-BiOBr-10N. La Figura 28b muestra dos picos simétricos a 159.45 y 164.70 eV correspondientes a Bi 4f<sub>7/2</sub> y Bi 4f<sub>5/2</sub>, respectivamente, ambas señales confirmaron que los materiales están constituidos por Bi<sup>3+</sup> [141]. Además, como se muestra en la Figura 28c los picos del espectro de O 1s son amplios y asimétricos y la deconvolución de éstas señales dio como resultado dos picos con energías de enlace a 530.02 y 530.06 eV atribuidos a los átomos de oxígeno (Bi-O) en la estructura de los materiales. El ligero desplazamiento (0.04 eV) de la señal O 1s en Fe-BiOBr-N puede indicar la sustitución de Bi<sup>3+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la red cristalina (Fe-O) [106]. La misma Figura muestra picos a 531.0 y 531.4 eV que están asociados con el oxígeno adsorbido (-OH y H<sub>2</sub>O) en la superficie de ambos materiales [141,153]. En la Figura 28d, los picos a 69.6 y 68.5 eV corresponden a Br 3d<sub>3/2</sub> y Br 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente, estas señales están asociadas con Br<sup>-</sup> en los catalizadores [141].

Por otra parte, en la Figura 28e se observan dos picos a 724.20 y 710.88 eV correspondientes a Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente [137]. Estas señales y sus respectivos picos satélite indicaron que los átomos de hierro incorporados en BiOBr están en su estado de oxidación 3+, interactuando con los átomos de oxígeno en el material [23,154]. Finalmente, en la Figura 28f y 29, se observan dos picos a 402.8 y 398.6 eV correspondientes a N 1s, lo que indicó la presencia de N (como N<sup>3-</sup>) en Fe-BiOBr-N y BiOBr-N. La señal a 402.8 eV se puede asignar a la interacción de N con los átomos de oxígeno (Bi-O-N) mientras que la señal a 398.6 eV se puede asociar con los enlaces Bi-N [139] o nitrógeno aniónico intersticial entre las placas de BiOBr [90,138]. Por otro lado, como se observa en la figura 29, ninguna señal correspondiente a N 1s se detectó en el espectro de BiOBr, lo que

corroborar que la incorporación de N ocurrió a partir de la adición de urea en el proceso de síntesis.

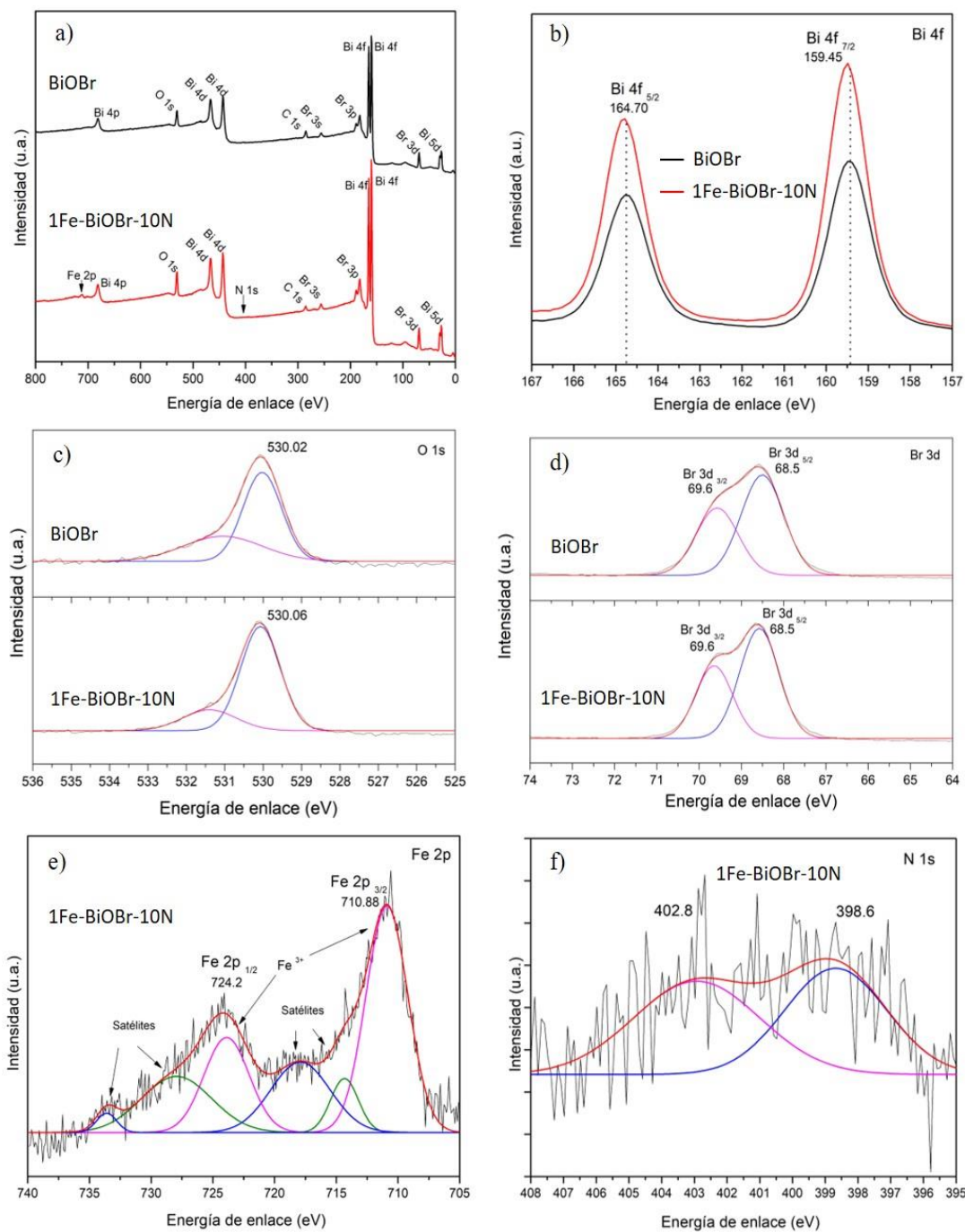


Figura 28.-Espectros XPS de los materiales BiOBr puro y 1Fe-BiOBr-10N.

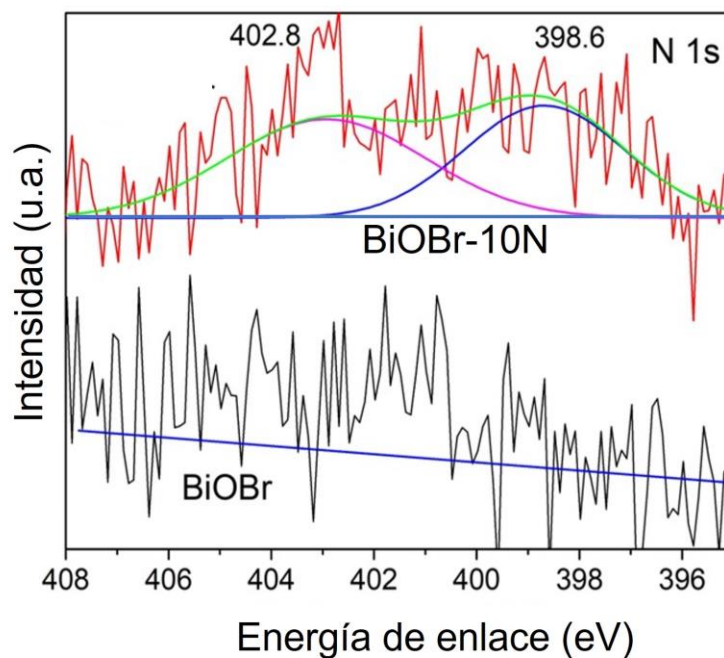


Figura 29.- Comparación de los espectros N 1s de los materiales BiOBr y BiOBr-10N.

### 3.2.1.6 Análisis UV-Vis/DRS y PL

Las propiedades ópticas de los nueve catalizadores se determinaron mediante el análisis UV-Vis/DRS y PL. Los espectros UV-Vis de cada material se presentan en la Figura 30, donde se observa que BiOBr, BiOBr-10N y BiOBr-20N tienen un espectro similar con bordes de absorción entre 432 y 436 nm. Además, se observó que la incorporación de N causó un mínimo desplazamiento hacia la región visible y reducción del valor de la  $E_g$  (Tabla 16, Figura 32). Esto contrasta con lo informado por Jiang et al. (2015), quienes reportaron que la incorporación de N en BiOBr redujo la  $E_g$  de 3.09 a 2.7 eV, lo cual podría estar asociado a una mayor cantidad de N incorporado en el material [89]. Sin embargo, en presencia de hierro, se aprecia un mayor desplazamiento hacia menores valores de  $E_g$  cuando se incrementó el contenido de N (Tabla 16, Figura 32).

Por otro lado, todos los materiales dopados con Fe mostraron un notable desplazamiento hacia la región visible ( $>420$  nm) destacando entre ellos 3Fe-BiOBr-10N y 3Fe-BiOBr-20N. Esta mejora en la absorción de luz visible puede atribuirse al incremento en la transferencia de electrones entre la banda de conducción de BiOBr y los átomos  $\text{Fe}^{3+}$  [23,136]. Además, el cambio de color de estos materiales de blanco a amarillo (Figura 31) contribuyó también al incremento en la absorción de radiación visible lo cual ha sido mencionado por otros autores [23,83,136]. Por otra parte, mediante las gráficas de Kubelka-Munk, se estimaron los valores de  $E_g$  para cada uno de los materiales y ésta información se detalla en la Tabla 16 y Figura 32. Generalmente, la reducción en los valores de  $E_g$  se asocian a una mayor actividad fotocatalítica bajo radiación visible y ello representa una ventaja en comparación con el catalizador de referencia  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3.2$  eV) el cual requiere luz UV para su activación.

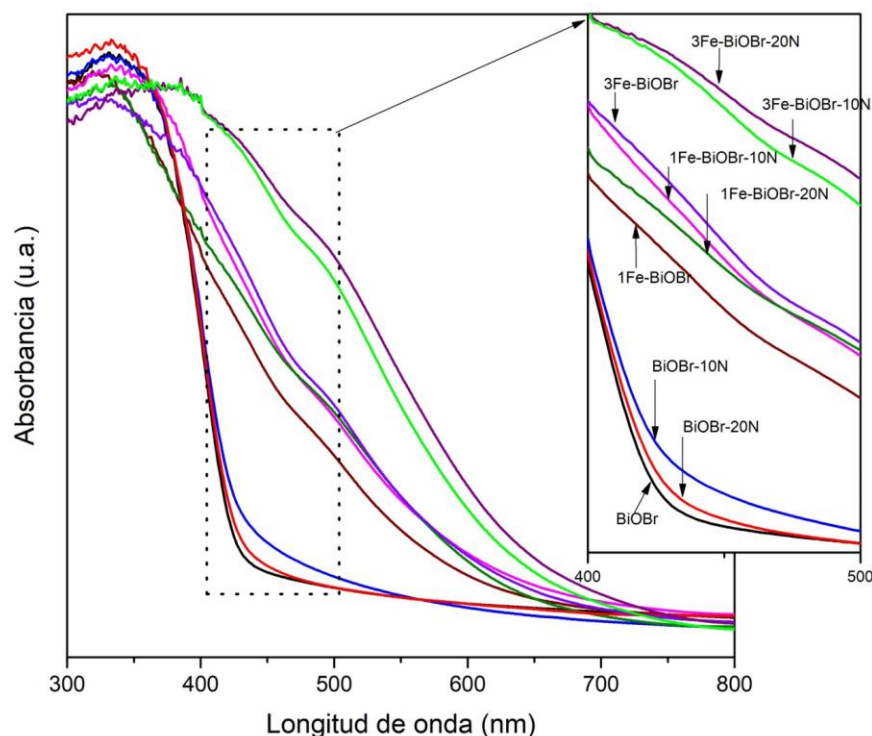


Figura 30.- Espectros UV-Vis/DRS de los materiales preparados. Inserto: muestra la región entre 400 y 500 nm, las etiquetas indican el espectro UV-Vis de cada material.



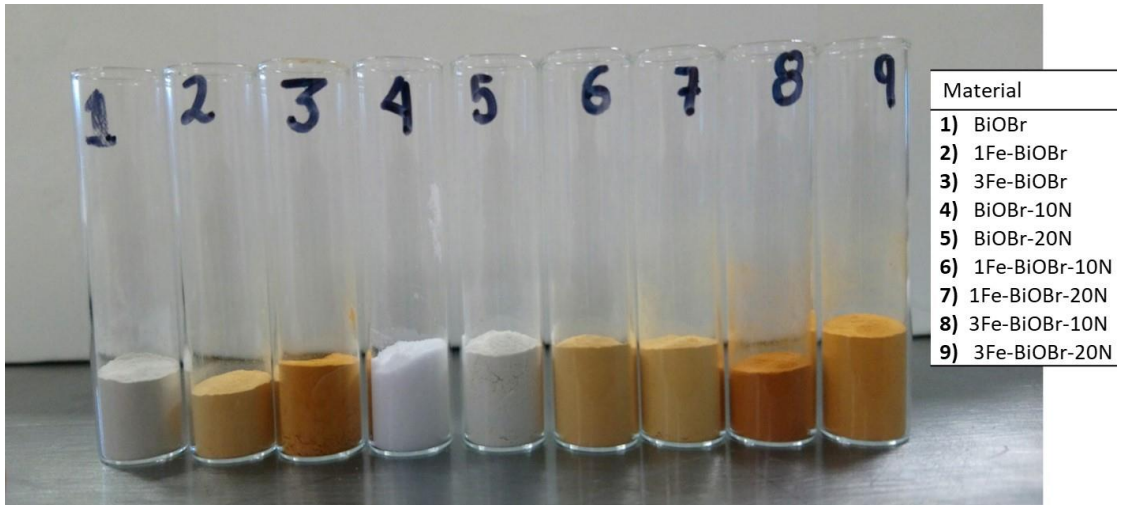


Figura 31.- Fotografía de los nueve materiales preparados.

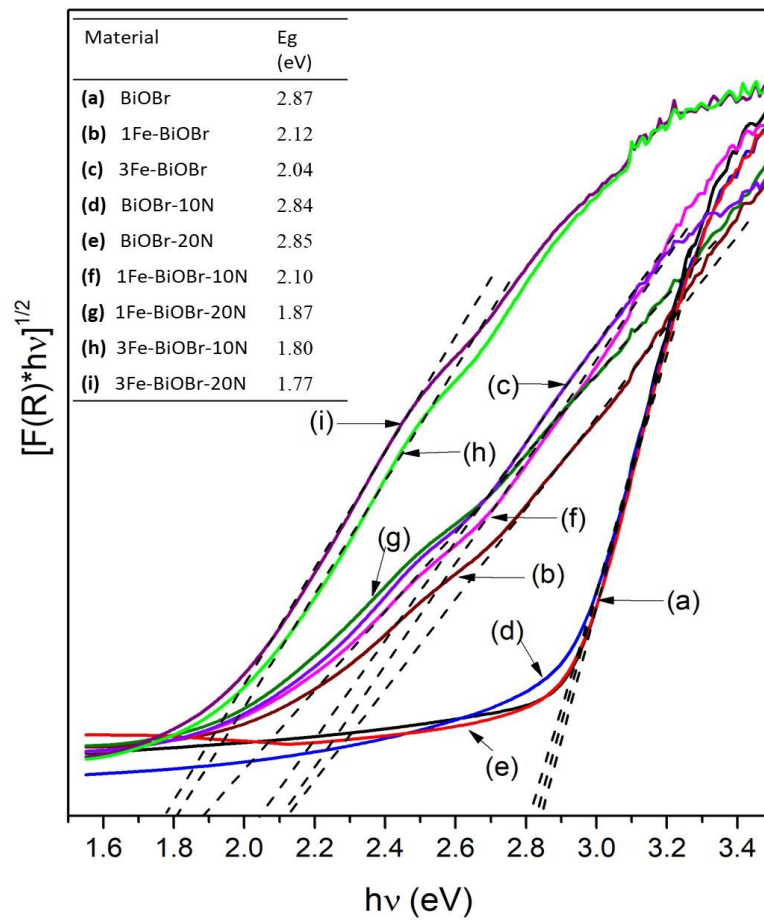


Figura 32.- Estimación de la  $E_g$  mediante los gráficos  $[F(R)hv]^{1/2}$  vs  $h\nu$ .

Por otra parte, mediante PL se analizaron cuatro de los catalizadores preparados (BiOBr, 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N, 1Fe-BiOBr-10N) para estudiar el efecto de la incorporación de Fe y N en BiOBr, sobre la tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . En la Figura 33 se muestran los espectros PL de estos materiales y se observó que la intensidad de la señal disminuyó con la incorporación simultánea Fe y N, siendo el material codopado el menos fotoluminiscente, lo que sugiere una menor recombinación entre  $e^-/h^+$  y puede estar asociado a una mayor actividad fotocatalítica en comparación con el resto de los catalizadores preparados. Con base en la literatura, la mayor intensidad de las señales de PL indica una mayor tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , lo que se asocia a una baja actividad fotocatalítica [107,155]. En este estudio, se observó que principalmente la incorporación de N favoreció notablemente la disminución de la señal de PL y esto concordó con lo reportado anteriormente para el material BiOBr-yN [89].

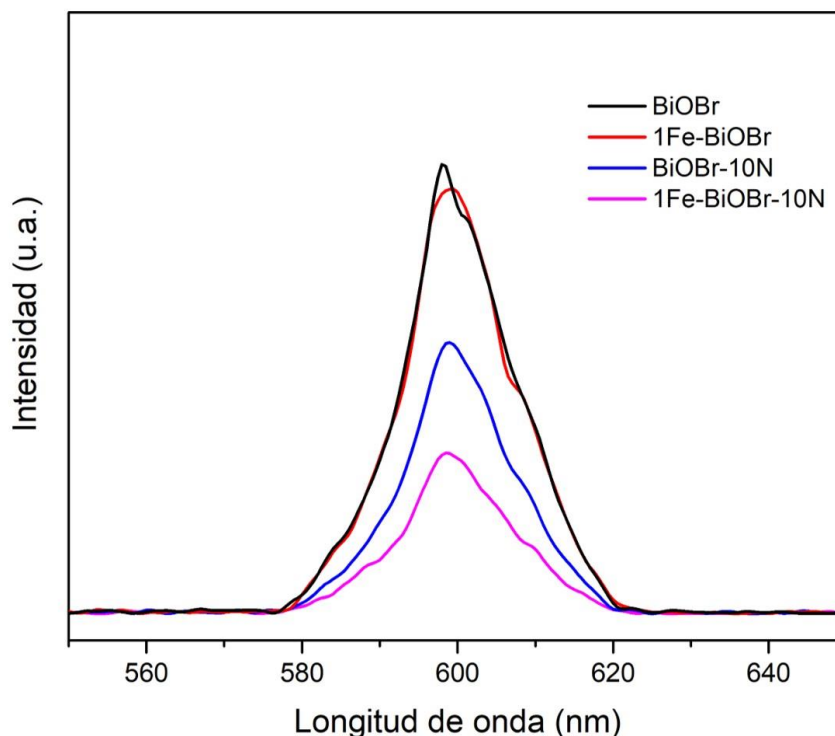


Figura 33.- Espectros PL de BiOBr, 1Fe-BiOBr, BiOBr-10N, 1Fe-BiOBr-10N.



### 3.2.2 Evaluación fotocatalítica, degradación de BPA

Los materiales sintetizados se evaluaron bajo radiación visible en la degradación de BPA como contaminante modelo. Los resultados se muestran en la Figura 34 y 35, así como en la tabla 17. Por su parte, BiOBr degradó el  $54.3 \pm 1.1\%$  de BPA después de 240 min de reacción. Así mismo, se observó que la incorporación de Fe en ambas cantidades (1 y 3%) mejoró ligeramente la actividad fotocatalítica de BiOBr para degradar BPA. Esto se atribuyó a que la incorporación del elemento metálico favorece la transferencia de electrones entre las bandas de valencia y conducción de BiOBr [23,83,136], lo cual se reflejó en un mayor nivel de degradación del contaminante ( $56.3 \pm 4.6\%$  y  $61.6 \pm 7.7\%$ , respectivamente). Aunque la incorporación de Fe incrementó la eficiencia de BiOBr para degradar BPA, los mejores resultados se obtuvieron con los materiales modificados con N, siendo BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N los materiales más eficientes en la degradación del contaminante bajo las condiciones empleadas, logrando la degradación de  $94.3 \pm 1.5\%$ ,  $96.8 \pm 2.1\%$  y  $95.3 \pm 3.5\%$ , respectivamente en 240 min (Tabla 16). De manera similar, Song et al., (2018) reportaron que la modificación de BiOBr con N mejoró notablemente su actividad fotocatalítica bajo radiación visible en la degradación del colorante RhB y mediante pruebas de PL comprobaron que la incorporación de N favorece la efectiva separación de los pares  $e^-/h^+$  [107]. Por otra parte, en este trabajo, mediante pruebas control se observó que la fotólisis no influyó en la degradación de BPA (Figura 34). Esto contrastó con los estudios realizados por otros autores como Tian et al., (2014) [22] quienes reportaron la eliminación parcial de BPA (25%) mediante fotólisis, utilizando una lámpara de Xe (800 W), mientras que en el presente trabajo se utilizó una lámpara LED de baja potencia (50 W), que resulta favorable en términos de consumo energético y de aplicabilidad. Además, las pruebas de adsorción en completa oscuridad se realizaron con el catalizador que presentó el mayor nivel de degradación (BiOBr-20N) y se observó que la concentración de

BPA disminuyó aproximadamente 8% después de 240 min. Esto indicó un mínimo efecto del proceso de adsorción y que la degradación de BPA se produjo por la activación del catalizador bajo radiación visible. Además, con fines comparativos se evaluó el catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 y se observó que la degradación de BPA fue mínima bajo radiación visible (Figura 34), lo que demostró que la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en este trabajo fue superior a la de  $\text{TiO}_2$ .

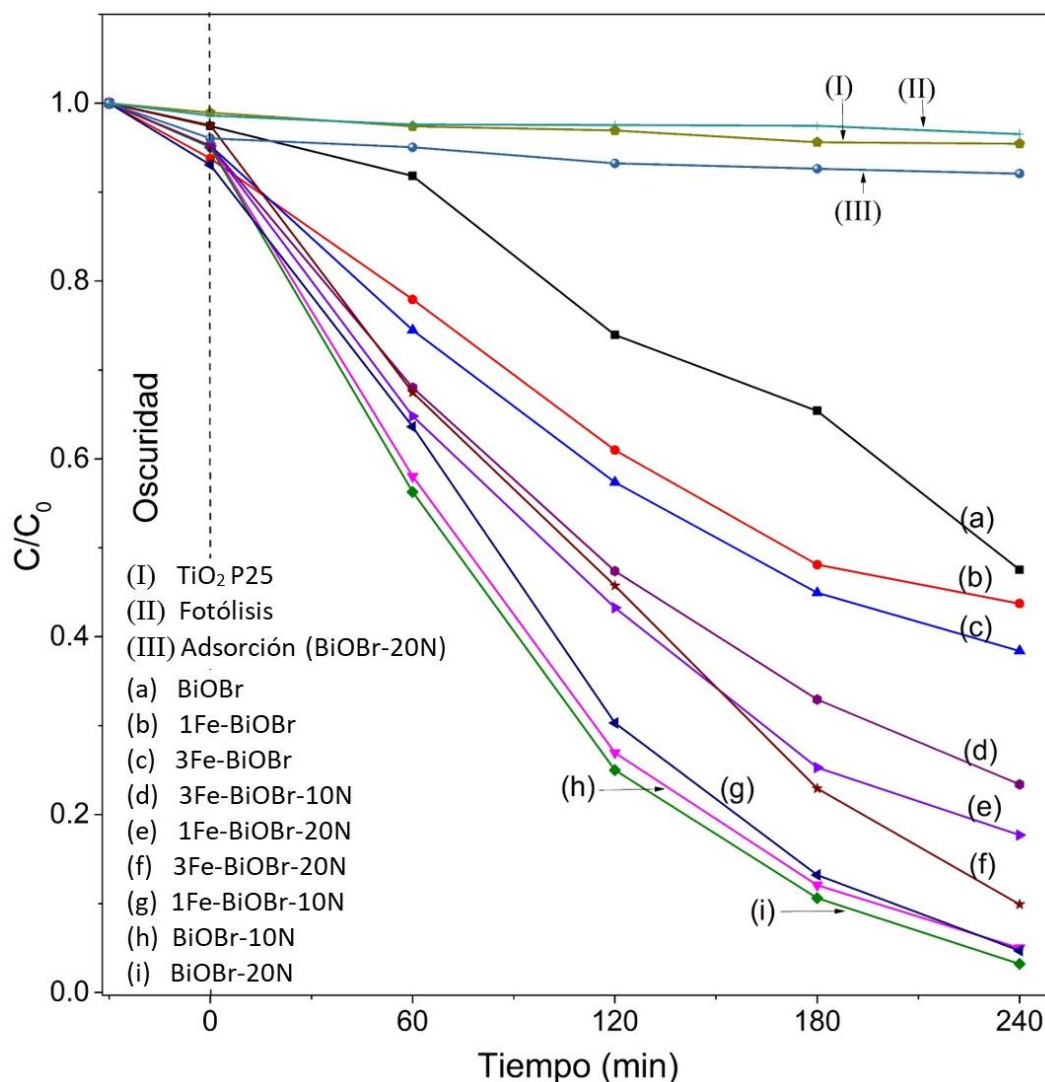


Figura 34.- Degradación de BPA bajo radiación visible utilizando los materiales obtenidos y pruebas control (los símbolos se expresan como promedios,  $n = 3$ ).

Por otra parte, en la Figura 35 se hace una comparación entre los materiales y sus niveles de degradación y mineralización alcanzados en 240 min de reacción. En la Figura se observa que los materiales 1Fe-BiOBr y 3Fe-BiOBr presentaron niveles de mineralización similares al de BiOBr puro (24.1 - 25.6%), esto indicó que la incorporación de Fe en BiOBr no mejoró de forma apreciable su capacidad para mineralizar BPA. Sin embargo, los mayores niveles de mineralización del contaminante se lograron con los materiales modificados con N, siendo BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N los más eficientes en la mineralización de BPA bajo las condiciones empleadas, logrando resultados similares entre sí ( $58.6 \pm 2.2\%$ ,  $60.2 \pm 2.4\%$  y  $58.2 \pm 2.1\%$ , respectivamente). Por otra parte, el resto de los materiales evaluados alcanzaron niveles de mineralización entre  $50.1 \pm 4.1\%$  y  $53.3 \pm 2.9\%$ .

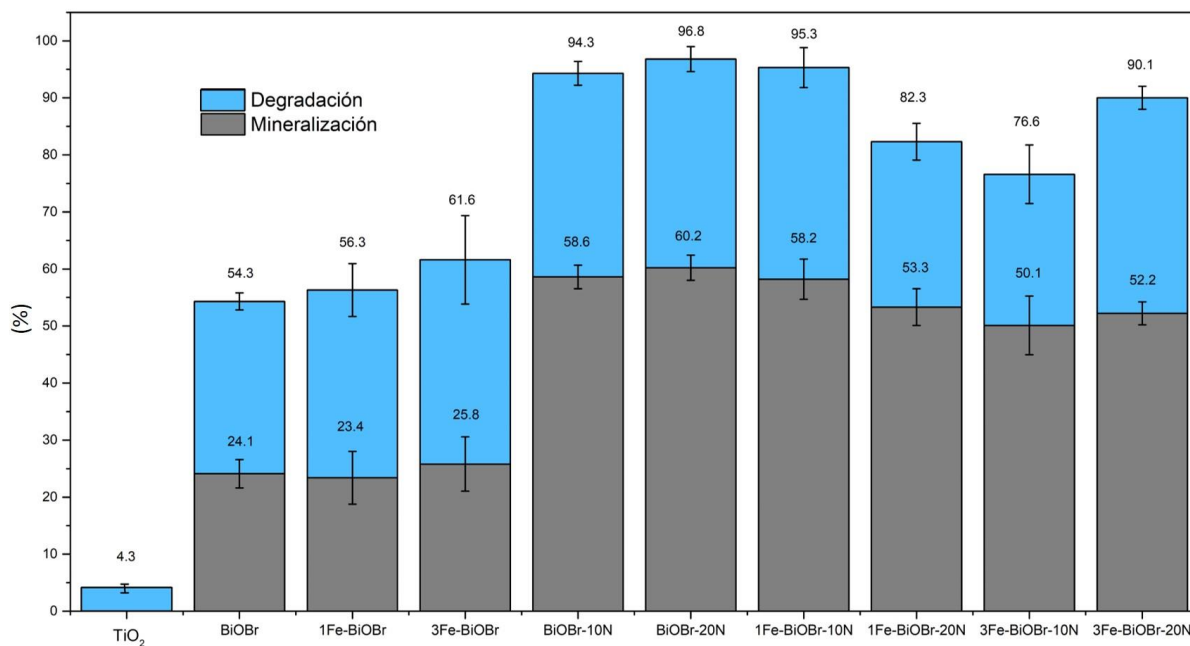


Figura 35.- Comparación de los niveles de degradación y mineralización alcanzados por los nueve materiales bajo radiación visible.

La alta actividad fotocatalítica de BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N se atribuyó principalmente al efecto de la incorporación de N. En este sentido, aunque N no redujo considerablemente la  $E_g$  de BiOBr (Figura 32), se ha reportado que BiOBr-N presenta una excelente capacidad para reducir la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  [107] lo cual concordó adecuadamente con los análisis PL (Figura 33). Este comportamiento puede atribuirse a que la adición de urea durante el proceso de síntesis promueve la generación de VO en la estructura de los catalizadores, estos defectos en el material permiten la separación efectiva de las cargas fotogeneradas y la reducción las moléculas de  $O_2$  para producir radicales  $O_2^{\bullet-}$  los cuales participan activamente en el proceso fotocatalítico [107]. Por otra parte, la incorporación simultánea de Fe y N parece limitar la capacidad de los materiales 1Fe-BiOBr-20N, 3Fe-BiOBr-10N y 3Fe-BiOBr-10N para degradar y mineralizar BPA bajo radiación visible, esto puede atribuirse a que la incorporación de Fe en los niveles evaluados (1 y 3%) disminuyó su cristalinidad y por ende, su estabilidad estructural en comparación con los materiales BiOBr, BiOBr-10N y BiOBr-20N (análisis DRX, Figura 21).

Posteriormente, se estudiaron las cinéticas de la degradación de BPA y los datos experimentales se ajustaron adecuadamente a un modelo lineal de pseudo primer orden, mediante la ecuación 13 [82,135].

$$-\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de BPA (mg/L),  $C$  es la concentración de BPA (mg/L) durante el tiempo y  $k_{app}$  es la constante de velocidad aparente de pseudoprimer orden ( $\text{min}^{-1}$ ). El ajuste lineal de los resultados se presenta en la Figura 36 y Tabla 17, en ellos se observó que los materiales BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N poseen los mayores valores de  $k_{app}$ , siendo 0.0118, 0.0127 y 0.0115  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Estos resultados sugieren que estos tres materiales son los más eficientes para la degradación de BPA bajo radiación visible.

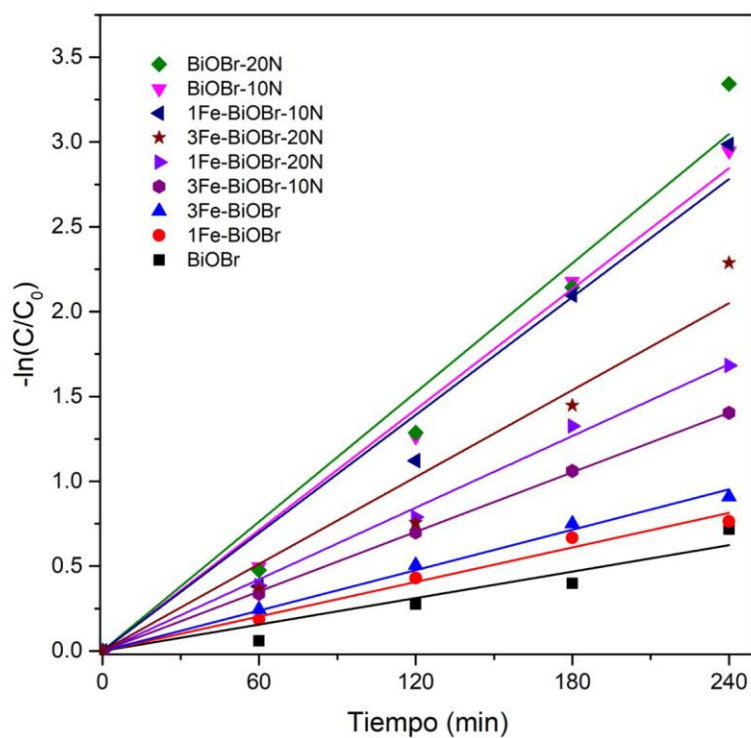


Figura 36.- Ajuste lineal de las cinéticas de degradación de BPA utilizando los catalizadores preparados.

Tabla 17.- Resultados de la degradación y mineralización de BPA, parámetros cinéticos de los nueve materiales.

Catalizador	Degradación (%) <sup>a</sup>	Mineralización (%) <sup>a</sup>	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BiOBr	54.3 ± 1.1	21.1 ± 2.5	0.0026	0.967
1Fe-BiOBr	56.3 ± 4.6	23.4 ± 2.5	0.0034	0.994
3Fe-BiOBr	61.6 ± 7.7	25.8 ± 4.7	0.0039	0.997
BiOBr-10N	94.3 ± 1.5	58.6 ± 2.2	0.0118	0.994
BiOBr-20N	96.8 ± 2.1	60.2 ± 2.4	0.0127	0.986
1Fe-BiOBr-10N	95.3 ± 3.5	58.2 ± 3.1	0.0115	0.985
1Fe-BiOBr-20N	82.3 ± 3.2	53.3 ± 2.9	0.0070	0.998
3Fe-BiOBr-10N	76.6 ± 5.1	50.1 ± 4.1	0.0058	0.999
3Fe-BiOBr-20N	90.1 ± 2.0	52.2 ± 2.2	0.0085	0.980

<sup>a</sup>Promedio ± desviación estándar (n = 3); t = 240 min.

### 3.2.3 Análisis estadístico

Como se ha descrito en las secciones anteriores, la incorporación de Fe y N en la estructura de BiOBr favoreció el incremento de su actividad fotocatalítica para la degradación de BPA. Sin embargo, se observó que la eficiencia de los materiales modificados con N fue superior a los materiales dopados con Fe y a los materiales codopados con Fe y N (Figura 34 - 36, Tabla 17). Por lo tanto, se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) para verificar el efecto de los factores evaluados (Fe y N) sobre la variable respuesta (degradación de BPA). Cabe mencionar que en este trabajo se empleó un diseño experimental  $3^2$  con tres réplicas en cada tratamiento, siendo un total de 27 unidades experimentales.

Debido a que el ANOVA es una prueba paramétrica, hay ciertos supuestos que deben cumplirse para poder aplicarla, principalmente que las estimaciones de la variable dependiente se ajusten a la distribución normal y que exista homocedasticidad entre ellas [156].

Primeramente se verificó que las observaciones provienen de una distribución normal, para ello se analizaron los valores residuales mediante la prueba de Shapiro-Wilk, la cual es adecuada muestras pequeñas (27 datos) y con ella se comprobó la normalidad de las observaciones ( $p = 0.8521$ ) [157]. Adicionalmente, en la Figura 37a y 37b se muestran las gráficas de probabilidad y el histograma de los residuales, donde se observó que los datos se ajustan a la distribución normal. Por otro lado, la prueba de Bartlett indicó que los datos analizados tienen varianzas iguales ( $p = 0.302$ ). De igual forma, la Figura 37c muestra el gráfico de “residuos vs predicho” con el que se confirma la igualdad de varianzas ya que no se observó ninguna tendencia clara en el gráfico [158]. Por lo tanto, el ANOVA representa una herramienta adecuada para verificar el efecto de los factores evaluados (Fe y N) y sus interacciones, sobre la variable respuesta (nivel de degradación).

Tabla 18.- Valor de p para los análisis de normalidad y homocedasticidad, con un nivel de confianza del 95%.

Prueba	$\alpha$	Valor-p
Shapiro-Wilk (Normalidad)	0.05	0.852
Prueba de Bartlett (Homocedasticidad)	0.05	0.302

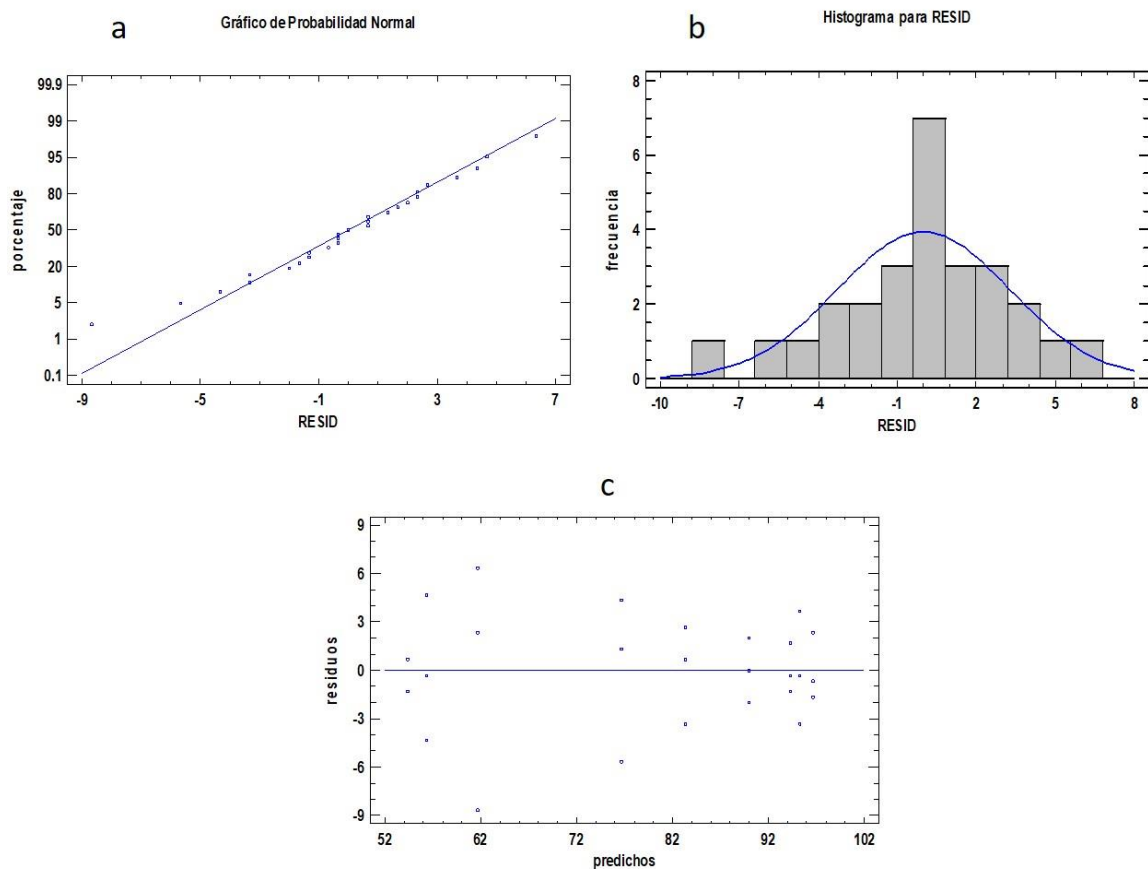


Figura 37.- Análisis gráfico para la verificación de la normalidad y homocedasticidad de los datos ( $n = 27$ ).

En la Tabla 19 se presentan los resultados del ANOVA y se observó que los factores evaluados y su interacción tienen un efecto significativo sobre la variable respuesta. Es decir, la incorporación de Fe en los materiales favoreció de manera

la actividad fotocatalítica de BiOBr para degradar BPA ( $p = 0.0229$ ). Sin embargo, como se aprecia en la misma Tabla, la incorporación de N es el factor que presentó la mayor contribución para el incremento de la actividad fotocatalítica de BiOBr ( $p = 0.000$ ), lo cual coincide adecuadamente con los resultados de degradación y velocidad de reacción comentados anteriormente (Figuras 34 - 36). Además, en la misma Tabla se observó que la incorporación simultánea de Fe y N ( $p = 0.000$ ) contribuyó significativamente en la eficiencia de BiOBr para degradar BPA y de acuerdo con los resultados obtenidos, los niveles  $\text{Fe} = 1\%$  y  $\text{N} = 10 \text{ N}$  contribuyeron notablemente en la mejora del catalizador.

Tabla 19.- Resultados del ANOVA de los dos factores evaluados.

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>g. l.</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-p</b>
Efectos principales					
Fe	146.741	2	73.3704	4.69	<b>0.0229</b>
N	6129.41	2	3064.7	196.08	<b>0.0000</b>
Interacciones					
Fe*N	867.704	4	216.926	13.88	<b>0.0000</b>
Residuos	281.333	18	15.6296		
Total	7425.19	26			

Finalmente, se procedió a realizar un análisis de comparación de medias a través del método de Tukey el cual permite identificar los tratamientos que son significativamente distintos entre sí [159]. Los resultados se muestran en la Tabla 20 y se enlistan los promedios de degradación con los nueve materiales, en donde las medias que comparten una letra son similares, es decir, no existe diferencia



entre ellos. Por el contrario, los tratamientos que no comparten una letra son significativamente diferentes, tal es el caso de BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N (letra A) quienes son significativamente diferentes del resto de los materiales ya que presentaron los mayores niveles de degradación de BPA, además, en este grupo se incluyó a BiOBr-10N por su eficiencia similar a BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N. Por lo tanto, en este trabajo se seleccionaron los catalizadores BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N como los más eficientes para la degradación de BPA bajo radiación visible.

Tabla 20.- Comparación de las medias de los tratamientos mediante el método de Tukey.

	Fe, N	n	Media	Agrupación	
BiOBr-20N	0, 20	3	96.6	A	
1Fe-BiOBr-10N	1, 10	3	95.3	A	
BiOBr-10N	0, 10	3	94.3	A	B
3Fe-BiOBr-20N	3, 20	3	90.0	A	B
1Fe-BiOBr-20N	1, 20	3	83.3	B	C
3Fe-BiOBr-10N	3, 10	3	76.6		C
3Fe-BiOBr	3, 0	3	61.6		D
1Fe-BiOBr	1, 0	3	56.3		D
BiOBr	0, 0	3	54.3		D

### 3.3 Conclusiones de la etapa II

La síntesis por microondas es un método fácil y rápido para la obtención de los catalizadores  $x\text{Fe-BiOBr-yN}$ . Con base en los análisis DRX y XPS, se sugiere la incorporación sustitucional tanto de Fe como de N en la estructura de BiOBr. Además, el análisis UV-Vis/DRS reveló que la incorporación de Fe en BiOBr mejoró notablemente la absorción de luz visible y redujo la  $E_g$ , sin embargo, la cristalinidad de estos materiales disminuyó considerablemente, lo cual pudo estar asociado con el bajo rendimiento para degradar BPA en comparación con los materiales dopados con N, que también presentaron mayor área superficial específica.

Los semiconductores BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N mostraron la mayor eficiencia para degradar y mineralizar BPA, atribuido principalmente al efecto de N que favoreció la separación de las cargas fotogeneradas incrementando la actividad fotocatalítica de estos materiales. Por otra parte, mediante el ANOVA se verificó que los factores Fe y N tuvieron un efecto significativo en la eficiencia BiOBr para degradar BPA y mediante la prueba de Tukey se identificaron las diferencias significativas entre los tratamientos, destacando BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N como los catalizadores más adecuados para la degradación y mineralización de BPA bajo radiación visible.

# CAPÍTULO 4

## **Degradación de una mezcla de DE utilizando los mejores catalizadores $x\text{Fe-BiOBr-yN}$**

En este capítulo se presenta la metodología y los resultados de la Etapa III del desarrollo experimental de esta tesis, la cual consistió en degradar una mezcla de DE detectados en PTAR del AMM (Capítulo 2). La mezcla de DE estudiada en este Capítulo estuvo conformada por E2, EE2, BPA y 4TOP, mientras que 4NP fue excluida de estos experimentos debido a los retrasos en los tiempos de compra y entrega del estándar analítico, que pudieron comprometer el avance del proyecto, aunado a las restricciones laborales y académicas derivadas de la contingencia sanitaria por COVID-19.

La degradación de la mezcla de cuatro DE se realizó utilizando los tres catalizadores con la mejor actividad fotocatalítica bajo radiación visible (BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N, estudiados en el Capítulo 3). Además, se investigó el efecto del incremento de la cantidad de catalizador y el uso de radiación solar simulada. Así mismo, se evaluó la estabilidad de los catalizadores, la reducción de la toxicidad de la mezcla de DE y se propuso un posible mecanismo de activación del catalizador BiOBr-20N.

## 4.1 Materiales y métodos

### 4.1.1 Reactivos

Los estándares analíticos E2 ( $\geq 98.0\%$ ), EE2 ( $\geq 98.0\%$ ), BPA ( $\geq 99.0\%$ ) y 4TOP ( $\geq 99.0\%$ ) se adquirieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Soluciones stock (10 mg/L) de los cuatro DE en mezcla se prepararon en agua bidestilada y se guardaron en refrigeración a 4 °C para su uso posterior. El acetonitrilo y el agua grado HPLC se adquirió de Tedia Company (OH, USA). El Isopropanol (IP,  $C_3H_8O$ , 98%), benzoquinona (BQ,  $C_6H_4O_2$ , 98%) y ácido fórmico (AF,  $CH_2O_2$ , 98%) se adquirieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

### 4.1.2 Cuantificación de la mezcla de DE

La concentración de los cuatro DE (E2, EE2, BPA y 4TOP) se determinó mediante cromatografía líquida con detector de arreglo de diodos (HPLC-PDA) en fase reversa (YL9100). Para ello, se preparó la curva de calibración de los cuatro DE en el rango de 0.5 a 10 mg/L. La precisión de las determinaciones se evaluó mediante la estimación de los intervalos de confianza en los extremos de curva de calibrado (Ecuación 7 y 8) debido a que en esta región se presenta la mayor variabilidad de los análisis [112]. Además, los LDD y LDC se estimaron con las ecuaciones 9 y 10, respectivamente. Para la separación de los analitos se utilizó una columna Hyperclon C18 (250 x 46 mm, 5  $\mu m$ ) como fase estacionaria y como fase móvil se empleo una mezcla de acetonitrilo-agua con gradiente de elución a un caudal constante de 1.5 mL/min (Tabla 21), la detección de los DE se realizó a una longitud de onda de 220 nm.

Tabla 21.- Gradiente de elución empleado para el análisis de los cuatro DE.

Tiempo (min)	Acetonitrilo (%)	Agua (%)
0 - 7	40	60
7 - 8	75	25
8 - 10	75	25
10 - 11	40	60
11 - 15	40	60

#### 4.1.3 Degradación fotocatalítica de la mezcla de DE

En este apartado, los tres mejores catalizadores de la etapa II (BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N) se evaluaron en la degradación de la mezcla de E2, EE2, BPA y 4TOP. Los experimentos se realizaron por triplicado a temperatura ambiente en un reactor Pyrex que contenía 100 mL de la mezcla de DE (5 mg/L de cada uno, pH = 6.5) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.4. En esta ocasión se evaluaron dos cargas de catalizador (0.5 y 1.0 g/L) y dos fuentes de radiación: luz visible usando una lámpara LED (LEDVANCE, OSRAM) con una intensidad de 650 W/m<sup>2</sup> ( $\lambda$  = 430 a 650 nm) y radiación UV-Vis utilizando un simulador solar Suntes XLS+ (Atlas) ( $\lambda$  = 300 a 800 nm) con una intensidad en la región UV de 30 W/m<sup>2</sup>. La cuantificación de los cuatro DE se llevó a cabo mediante HPLC-PDA y la mineralización se evaluó con mediciones de carbono orgánico total (COT, TOC-VCSH Shimadzu Corp.).

#### 4.1.4 Evaluación de la toxicidad del efluente

La toxicidad de la mezcla de DE se estimó al inicio y a distintos tiempos de reacción, utilizando como biomodelo la bacteria marina *Vibrio fischeri* (kit DeltaTox

II, Modern Water). Los análisis se realizaron acorde al protocolo establecido por el fabricante, el cual se describe a continuación: primeramente, la bacteria liofilizada se reconstituyó con 300  $\mu\text{L}$  de una solución de NaCl (2% m/v). Aparte, se ajustó la presión osmótica de las muestras a analizar (1 mL) utilizando 100  $\mu\text{L}$  de una solución de NaCl (20% m/v). Posteriormente, 100  $\mu\text{L}$  de la bacteria reconstituida se adicionaron a 900  $\mu\text{L}$  de las muestras, y finalmente, se procedió a medir la inhibición de la bioluminiscencia al inicio y después de un tiempo de exposición de 10 min utilizando el luminómetro DeltaTox II (Modern Water).

#### **4.1.5 Estabilidad del catalizador**

La mayoría de los semiconductores utilizados en fotocátalisis heterogénea tienden a perder su estabilidad química y estructural debido a fenómenos tales como la fotocorrosión, fotodisolución y degradación oxidativa, por lo tanto su estabilidad se ve limitada [160]. Por ello, es importante evaluar la estabilidad de los catalizadores estudiados para proponer aplicaciones reales. En este sentido, la reutilización de los materiales se estudió durante cuatro ciclos consecutivos. Al final de cada ciclo, los catalizadores se recuperaron mediante sedimentación, se sonicaron 10 min, se lavaron con agua y etanol y se secaron a 80°C para su uso posterior.

Por otra parte, mediante espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente a plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4800DV) se determinó la cantidad de Fe y Bi lixiviada hacia la disolución durante el proceso fotocatalítico. Para ello se preparó la curva de calibración de ambos elementos en el rango de 0.5 a 10 mg/L ( $R^2 > 0.996$ ). Las condiciones de análisis en el ICP-OES fueron las siguientes: el caudal de alimentación de la muestra fue 1.5 mL/min, caudal de gas plasma (argón) 15 L/min, gas auxiliar (argón) 0.8 L/min y gas nebulizador (argón) 0.5 L/min. La detección de Fe y Bi se realizó a 238.20 y 223.06 nm, respectivamente. Además, la lixiviación de  $\text{Br}^-$  y la posible formación de  $\text{BrO}_3^-$  durante la reacción

se determinó mediante cromatografía de intercambio iónico (CI, Dionex ICS-1100, Thermo Scientific). Para ello, se preparó la curva de calibración de ambas especies en el rango de 0.5 a 10 mg/L ( $R^2 > 0.996$ ), como fase móvil se utilizó una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (4.5/0.8 mM) a un caudal de 1 mL/min y como fase estacionaria se empleó una columna de intercambio aniónico (Ion Pack AS23, 4 × 250 mm, 30 °C).

#### **4.1.6 Identificación de las especies reactivas**

Con el objetivo de determinar el papel de las especies reactivas involucradas en la degradación de la mezcla de DE, se agregaron diferentes secuestrantes de radicales bajo las mismas condiciones de operación descritas en el apartado “4.1.3”. Separadamente, se añadió IP (5 mM) y AF (5 mM) como secuestrantes de  $\bullet\text{OH}$  y  $h^+$ , respectivamente. De forma similar, se añadió BQ (0.5 mM) como secuestrante de  $\text{O}_2\bullet^-$  [161].

### **4.2 Resultados y discusión**

#### **4.2.1 Desempeño del método HPLC-PDA**

La cuantificación de E2, EE2, BPA y 4TOP durante los experimentos fotocatalíticos se realizó mediante el método HPLC-PDA. Las curvas de calibración de cada DE fueron lineales en el rango de 0.5 a 10 mg/L con coeficientes de determinación aceptables ( $R^2 > 0.996$  en todos los casos). Los LDD oscilaron entre 0.01 mg/L (BPA) y 0.40 mg/L (4TOP) (Tabla 22) y el tiempo de retención de cada DE fue 5.9, 8.1, 9.5 y 12.7 min para BPA, E2, EE2 y 4TOP, respectivamente (Figura 38). Los intervalos de confianza del nivel bajo y alto de cada DE se muestran en la Tabla 10 e indicaron que la calibración del método proporciona resultados precisos a partir de las señales medidas por el instrumento con un 95% de confianza [112]. Además,

el método cromatográfico desarrollado concordó con estudios previos en donde se utilizó la técnica HPLC-PDA para la determinación de E2, EE2 y BPA en muestras biológicas [162], así como para la cuantificación de E2 [163], BPA [164] y 4TOP [165] en muestras acuosas.

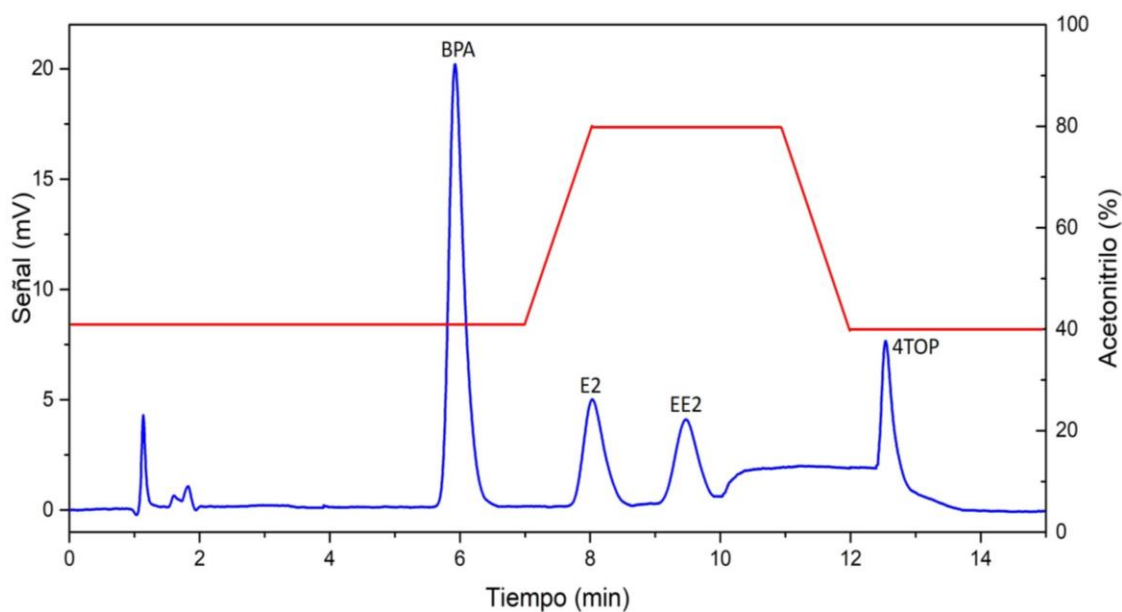


Figura 38.- Cromatograma de una mezcla de estándares de BPA, E2, EE2 y 4TOP (5 mg/L de cada uno).

Tabla 22.- Parámetros analíticos del método empleado para la cuantificación de BPA, E2, EE2 y 4TOP.

DE	Ecuación	(R <sup>2</sup> )	Precisión (IC)		LDD (mg/L)	LDC (mg/L)
			1 mg/L	10 mg/L		
BPA	$y = 116.7x + 34.40$	0.999	$0.98 \pm 0.11$	$10.2 \pm 0.46$	0.01	0.05
E2	$y = 58.76x - 15.50$	0.997	$1.07 \pm 0.13$	$9.4 \pm 0.64$	0.08	0.20
EE2	$y = 78.84x + 2.64$	0.997	$0.96 \pm 0.19$	$9.8 \pm 0.67$	0.10	0.25
4TOP	$y = 35.82x - 3.41$	0.998	$0.92 \pm 0.17$	$10.1 \pm 0.47$	0.40	0.50

IC = intervalos de confianza del 95%



## 4.2.2 Degradación fotocatalítica de la mezcla de DE

Los resultados de la degradación de la mezcla de DE con BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N se muestran en la Figura 39a, donde se observó que la degradación de BPA fue menor al encontrarse en mezcla (entre  $30.3 \pm 1.7\%$  y  $55.5 \pm 3.1\%$ ), en comparación a su degradación de forma individual (Figura 34), donde la degradación fue  $>94\%$  en 240 min, utilizando los mismos semiconductores.

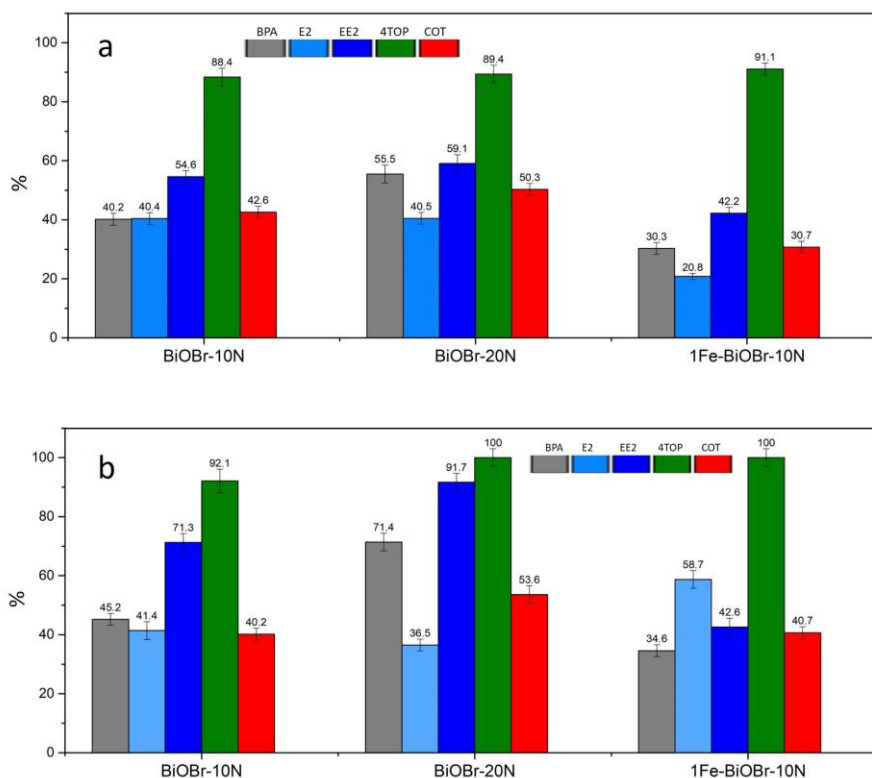


Figura 39.- Degradación de la mezcla de DE bajo radiación visible, a) 0.5 g/L de catalizador, b) 1 g/L de catalizador, 240 min de reacción (n = 3).

La degradación de los DE osciló entre  $40.2 \pm 1.8\%$  (BPA) y  $88.4 \pm 3.6\%$  (4TOP) con un nivel de mineralización de  $42.6 \pm 1.6\%$  utilizando el semiconductor BiOBr-10N. De forma similar, la eficiencia de BiOBr-20N osciló entre  $40.5 \pm 1.7\%$  (E2) y  $89.4 \pm 3.5\%$  (4TOP) con un nivel de mineralización de  $50.3 \pm 2.1\%$ . Sin embargo, el material codopado 1Fe-BiOBr-10N presentó la menor eficiencia en la degradación de la mezcla DE, entre  $20.8 \pm 1.1\%$  (E2) y  $91.1 \pm 1.6\%$  (4TOP) con un nivel de

mineralización de  $30.7 \pm 1.9\%$ . Cabe mencionar que la eliminación de 4TOP fue mayor en comparación con los otros DE (entre 88.4 y 91.1%), lo cual puede estar asociado con la ruptura de la cadena hidrocarbonada expuesta de 4TOP (Figura 5) causado por la acción de las especies reactivas fotogeneradas en los catalizadores [103].

Con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso y evaluar el efecto de la cantidad de catalizador, los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones pero utilizando 1g/L de cada catalizador. En la Figura 39b se muestran gráficamente los resultados de estos experimentos y se observó que el incremento en la cantidad de catalizador favoreció ligeramente la eficiencia de los tres materiales para degradar la mezcla de los cuatro DE, siendo BiOBr-20N el material que presentó el mayor nivel de degradación de BPA ( $71.4 \pm 3.2\%$ ), EE2 ( $91.7 \pm 3.4\%$ ) y 4TOP (100%) así como el mayor grado de mineralización de la mezcla de DE ( $53.6 \pm 2.4\%$ ).

La eficiencia moderada de estos fotocatalizadores para degradar la mezcla de DE puede deberse al proceso de envenenamiento del sólido, como lo han reportado otros autores [166]. Además, esto coincide con lo reportado por Xu et al., (2013) quienes explicaron que el incremento en los solutos orgánicos puede dar lugar a una mayor competencia para reaccionar con los sitios activos generados por el catalizador, lo que conduce paulatinamente a la desactivación del material y a la reducción de la tasa de degradación [82]. Esta afirmación concuerda con lo observado en este trabajo, ya que la eficiencia de los catalizadores para la degradación de BPA en disolución fue considerablemente alta ( $>95\%$ ) (Figura 35) en comparación con los resultados al degradar la mezcla de los cuatro DE (Figura 39), lo que indica una competencia de los solutos para reaccionar con las especies reactivas generadas por los materiales.

Posteriormente, también se evaluó el efecto de la radiación solar simulada bajo las mismas condiciones de degradación (5 mg/L de cada DE, pH 6.5 y 240 min de

reacción). La Figura 40a muestra los resultados de los experimentos con una concentración de catalizador igual a 0.5 g/L y se observó que el uso de radiación solar simulada favoreció la eficiencia del proceso para la eliminación de la mezcla de DE, principalmente utilizando los catalizadores BiOBr-10N y BiOBr-20N, con promedios de mineralización de 37.1 y 45.2%, respectivamente. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron utilizando una concentración de catalizador de 1g/L bajo radiación solar simulada (Figura 40b), con ello se logró la degradación completa de la mezcla de DE utilizando el material BiOBr-20N, obteniendo un nivel de mineralización de  $53.3 \pm 1.5\%$ . Además, la eficiencia de los catalizadores BiOBr-10N y 1Fe-BiOBr-10N mejoró notablemente, con niveles de degradación  $>65\%$  para los cuatro DE. En la Figura 41 se muestra la dinámica de degradación y mineralización de los cuatro contaminantes utilizando el fotocatalizador BiOBr-20N.

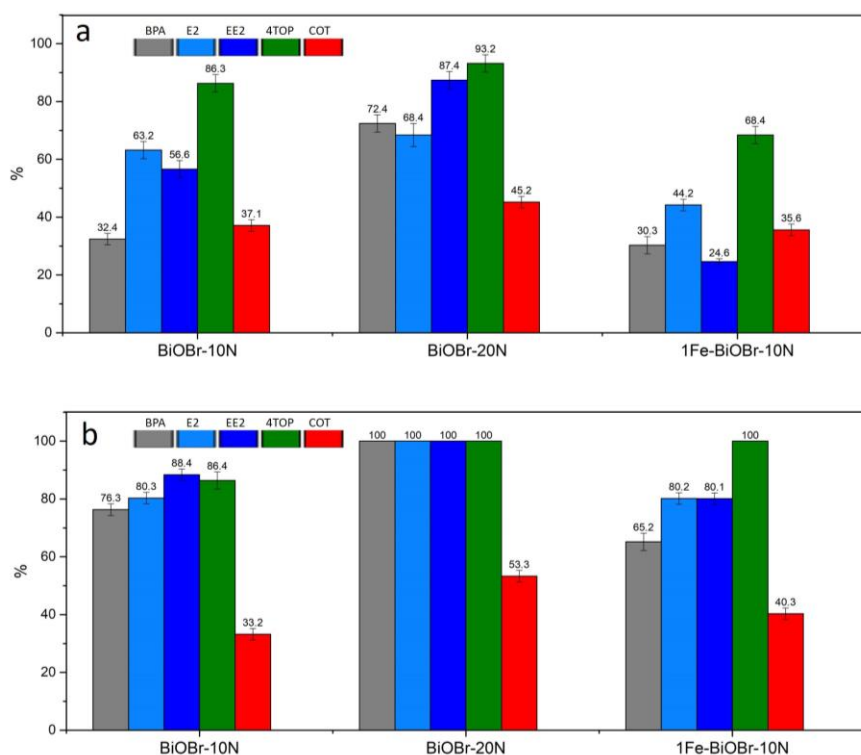


Figura 40.- Degradación de la mezcla de DE bajo radiación solar simulada, a) 0.5 g/L de catalizador, b) 1 g/L de catalizador, 240 min de reacción (n = 3).

Por otro lado, las pruebas de fotólisis revelaron que los cuatro DE son estables bajo radiación visible. Además, bajo radiación solar simulada, únicamente se degradó entre 5 y 10% de E2 y 4TOP después de 240 min y sin mineralización de la mezcla (datos no mostrados). Por otra parte, las pruebas de adsorción indicaron un mínimo efecto de este proceso en la eliminación de los cuatro DE (Figura 42), lo que confirma que la degradación de la mezcla de DE ocurrió por la activación de los catalizadores bajo radiación visible y solar simulada.

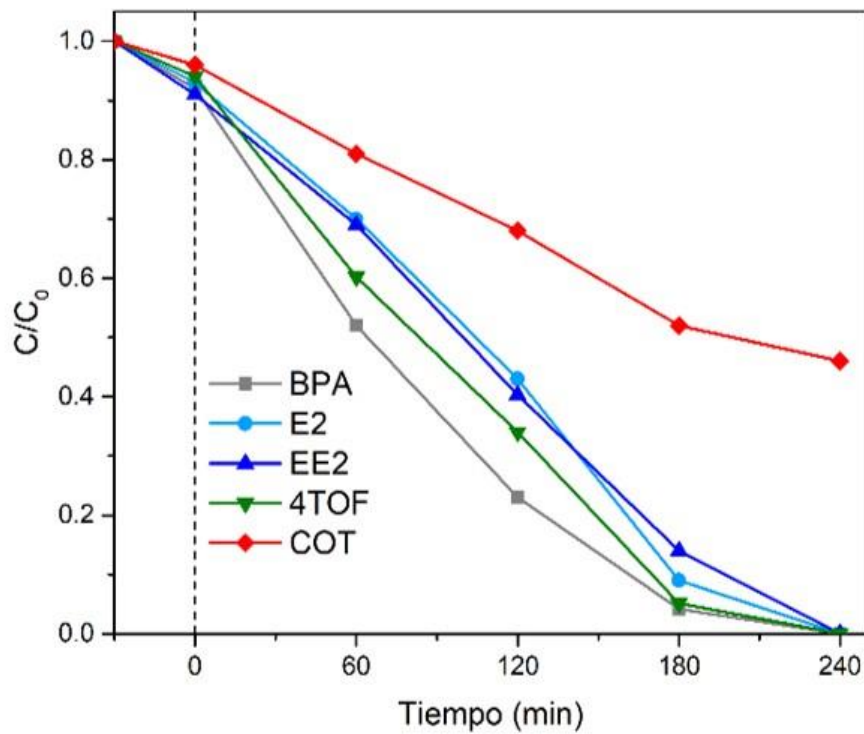


Figura 41.- Degradación fotocatalítica de la mezcla de cuatro DE utilizando el catalizador BiOBr-20N (1g/L) bajo radiación solar simulada.

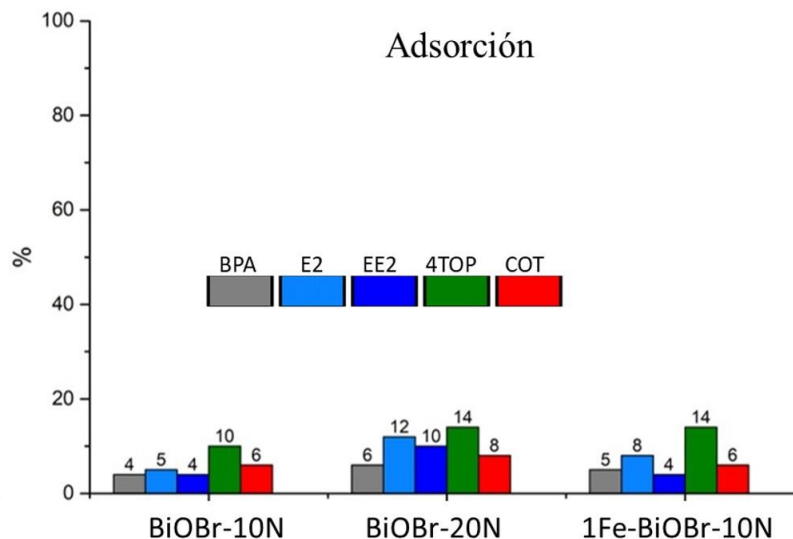


Figura 42.- Pruebas de adsorción de la mezcla de DE utilizando el semiconductor BiOBr-20N

La mejora del proceso fotocatalítico para la eliminación de los DE se atribuyó en parte al incremento de la cantidad de catalizador, lo que dio lugar a la generación de una mayor cantidad sitios y especies reactivas disminuyendo la inactivación de los catalizadores. Esto concuerda con estudios previos en donde se ha reportado que el incremento en la cantidad de catalizador (generalmente en el rango de 0.2 a 1.5 g/L) tiene un efecto positivo en la eficiencia de materiales como BiOBr [152,167]. Además, cabe destacar que la efectiva separación de los pares  $e^-/h^+$  por la incorporación de N (como se detalló en la sección 3.2.2), la mayor área superficial específica de BiOBr-20N (27.88 m<sup>2</sup>/g) con respecto a BiOBr-10N (10.97 m<sup>2</sup>/g) y 1Fe-BiOBr-10N (16.10 m<sup>2</sup>/g) y el uso de radiación solar simulada fueron los factores más importantes que permitieron la eliminación completa de los cuatro DE. Es decir, una mayor área superficial favoreció una interacción más estrecha entre los contaminantes y las especies reactivas fotogeneradas en la superficie del semiconductor, dando como resultado la completa eliminación de los DE. Además, la fracción de luz UV en la radiación solar simulada (aproximadamente

5%,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  [22,82]) jugó un papel importante en la eficiencia de los tres catalizadores evaluados, destacando BiOBr-20N como el más adecuado. En este trabajo, el uso de radiación solar simulada, es una alternativa que contribuyó notablemente en la eliminación de la mezcla de los cuatro DE, lo cual representa un área de oportunidad interesante para proponer aplicaciones reales de los materiales evaluados en este estudio, utilizando ya sea radiación solar simulada o radiación solar natural.

#### 4.2.3 Estabilidad del catalizador

La pérdida de la estabilidad química y estructural de los materiales, debido a fenómenos tales como la fotocorrosión, fotodisolución y degradación oxidativa, es uno de los factores que puede limitar la eficiencia del proceso fotocatalítico [160]. En este sentido, la estabilidad química de los materiales BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N se evaluó determinando la cantidad de Fe y Bi lixiviada hacia el medio de reacción durante la degradación de la mezcla de DE. La determinación de Fe y Bi se realizó mediante ICP-OES y los resultados se presentan en la Tabla 23, en ella se observa que para el caso del material BiOBr-20N, la concentración de Bi al final de la reacción fue  $0.53 \pm 0.06 \text{ mg/L}$ , cercana a la concentración máxima recomendada para Bi en agua superficial ( $0.50 \text{ mg/L}$ ) [168]. Además, la concentración final de Br<sup>-</sup> fue  $5.8 \text{ mg/L}$ ; sin embargo, actualmente no se ha definido un límite máximo para Br<sup>-</sup> en agua [169]. En cuanto al material 1Fe-BiOBr-10N, la concentración lixiviada de Bi, Fe y Br<sup>-</sup> al final de la reacción fue 4.98, 2.34 y  $4.9 \text{ mg/L}$ , respectivamente. Cabe señalar que la cantidad lixiviada de Bi con este material fue aproximadamente 10 veces superior a lo liberado por BiOBr-20N y que tanto la concentración de Bi como de Fe sobrepasaron los límites permisibles para agua superficial (Tabla 23). Este mayor grado de lixiviación de Bi y Fe con 1Fe-BiOBr-10N puede estar asociado a su menor cristalinidad en comparación con BiOBr-20N, lo cual se observó mediante el análisis DRX (Figura 21). Además, es importante destacar que BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> no fue detectado durante los experimentos

fotocatalíticos (LDD = 0.25 mg/L) utilizando los dos fotocatalizadores. Con base en estos resultados, se consideró al catalizador BiOBr-20N como el más adecuado para la eliminación de DE en mezcla, debido a su elevada actividad fotocatalítica bajo radiación visible y solar simulada, además de su estabilidad química y estructural superior a 1Fe-BiOBr-10N.

Tabla 23.- Concentración lixiviada de Bi, Fe, Br<sup>-</sup> y BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> hacia el medio de reacción (n = 3).

Tiempo (min)	BiOBr-20N				1Fe-BiOBr-10N			
	Bi (mg/L)	Fe (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Bi (mg/L)	Fe (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
0	ND	--	ND	ND	1.23 ± 0.06	0.44 ± 0.02	ND	ND
60	0.20 ± 0.03	--	3.61 ± 0.2	ND	2.05 ± 0.06	1.59 ± 0.03	3.42 ± 0.06	ND
120	0.72 ± 0.07	--	3.93 ± 0.04	ND	2.74 ± 0.04	1.88 ± 0.02	3.61 ± 0.06	ND
180	0.63 ± 0.09	--	4.72 ± 0.07	ND	4.04 ± 0.08	2.13 ± 0.01	4.24 ± 0.04	ND
240	0.53 ± 0.06	--	5.82 ± 0.03	ND	4.98 ± 0.06	2.34 ± 0.02	4.93 ± 0.02	ND
Lixiviación (% m/m)	0.07%	--	2.2%	--	0.73%	23.4%	1.86%	--
LDD	0.07	0.05	0.45	0.25	--	--	--	--
Concentración máxima admisible en agua superficial								
Bi = 0.5 mg/L [168], Fe = 1 mg/L [170], Br <sup>-</sup> = nd [169], BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 0.01 mg/L [171]								
ND = no detectado								

Posteriormente, la estabilidad fotocatalítica del semiconductor BiOBr-20N para degradar la mezcla de DE se evaluó durante cuatro ciclos consecutivos, bajo las mejores condiciones de operación (1 g/L de catalizador, radiación solar simulada y 240 min de reacción). Los resultados se muestran en la Figura 43 y se observó la eliminación completa de los cuatro DE durante los dos primeros ciclos de reuso; sin embargo, la eficiencia del semiconductor disminuyó ligeramente al final del

cuarto ciclo debido probablemente al envenenamiento del catalizador y a la lixiviación de Bi y Br, obteniendo niveles de degradación de 95% (E2), 97% (EE2), 97% (BPA) y 100% (4NP). Sin embargo, estos resultados revelaron la elevada estabilidad fotocatalítica del semiconductor BiOBr-20N para la degradación de una mezcla de DE.

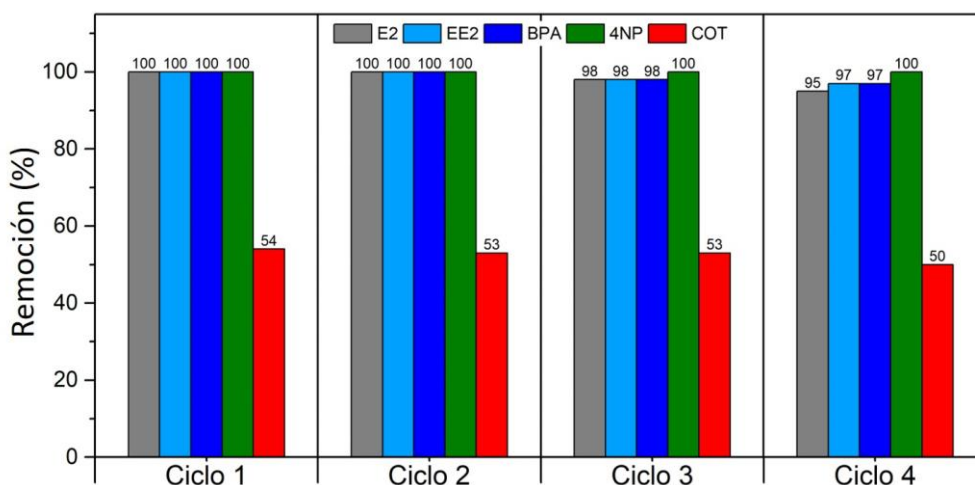


Figura 43.- Degradación y mineralización de la mezcla de DE durante cuatro ciclos consecutivos.

#### 4.2.4 Evaluación de la toxicidad de la mezcla de DE

En este apartado se evaluó la toxicidad de la mezcla de los cuatro DE utilizando la bacteria *V. fischeri*. Los experimentos se realizaron con las mejores condiciones obtenidas en este estudio (BiOBr-20N = 1 g/L, radiación solar simulada y 240 min de reacción). En la Figura 44 se muestra la evolución de la toxicidad y fue expresada como inhibición de la bioluminiscencia (IB%). El criterio para estimar el grado de toxicidad de las muestras fue el siguiente: IB > 50% alta toxicidad, 20 ≤ IB ≤ 50% toxicidad moderada y IB < 20% baja toxicidad [172]. En la misma Figura se observa que al inicio de la reacción ( $t_0$ ), la mezcla de los cuatro DE presenta un alto grado de toxicidad (IB = 88 ± 4 %) el cual disminuye notablemente durante los primeros 120 min y esto se asoció al hecho de que en este lapso se degrada la mayor



parte de la mezcla de DE (Figura 36). Al final de la reacción ( $t_{240}$ ), la IB fue de  $47.5 \pm 0.5\%$  y se consideró al efluente como moderadamente tóxico para la bacteria *V. fischeri*; estos resultados concuerdan con lo reportado por Surujlal-Naicker et al., (2014), quienes evaluaron la toxicidad de una mezcla de estrógenos en agua (E2, EE2, estradiol y estrona), observando una IB entre 20 y 50% asociada a una toxicidad moderada para *V. fischeri* [173]. Por otra parte, la toxicidad moderada del efluente final sugiere la presencia de subproductos resistentes al tratamiento fotocatalítico cuyo grado de toxicidad fue menor que la mezcla original. Además, lo anterior concordó con las determinaciones de COT, donde se estimó la mineralización parcial de la mezcla de DE ( $53.3 \pm 1.5\%$ ) lo que también sugiere la posible formación de subproductos de degradación tales como ácidos carboxílicos, cuya identificación y determinación de su grado de toxicidad resulta de gran interés, pero escapa de los objetivos planteados en el desarrollo de esta tesis.

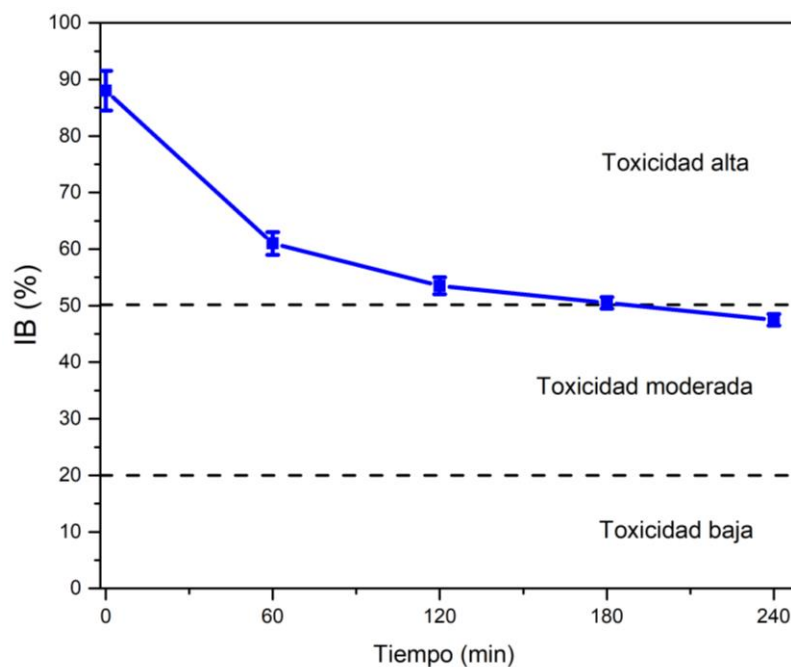


Figura 44.- Reducción de la toxicidad de la mezcla de DE (n = 2).

#### 4.2.5 Propuesta del mecanismo de activación de BiOBr-yN

Los potenciales de la banda de valencia (EBV) y de la banda de conducción (EBC) de BiOBr y de BiOBr-yN ( $y = 10$ ) se estudiaron para describir el proceso fotocatalítico que permitió la degradación de la mezcla de DE. Las posiciones relativas de EBV se estimaron a partir de los espectros XPS de estos materiales (Figura 45a) [174]. Posteriormente, a partir de los valores de  $E_g = 2.87$  y  $2.84$  eV para BiOBr y BiOBr-yN, se estimó la EBC mediante la ecuación 14.

$$EBC = EVB - E_g \quad \text{Ec. 14}$$

La Figura 45a muestra las posiciones relativas de EBV en BiOBr y BiOBr-yN ( $1.61$  y  $1.14$  eV) y los valores de EBC fueron  $-1.26$  y  $-1.70$  eV, respectivamente. A partir de estos valores se propuso el posible mecanismo de activación del catalizador dopado con N (Figura 46). En este diagrama, se sugiere que la incorporación de N generó nuevos niveles de energía, y esto a su vez, mejoró la activación del catalizador bajo radiación solar simulada. Además, se sugiere que BiOBr-yN bajo radiación solar simulada no promueve la generación de  $\bullet\text{OH}$  a partir de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidas en la superficie del material ( $EVB = 1.14$  eV  $< E(\bullet\text{OH}/\text{-OH}) = 1.99$  eV  $< E(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.27$  eV vs NHE) [83,175]. Sin embargo, los  $h^+$  generados en la banda de valencia pueden oxidar directamente los DE adsorbidos en la superficie del catalizador [176]. Por otro lado, debido a que el EBC de BiOBr-yN tiene un potencial de reducción mayor ( $-1.70$  eV vs NHE) que el potencial para la reducción del oxígeno ( $E(\text{O}_2/\text{O}_2\bullet^-) = (-0.046$  eV vs NHE) [175] se sugiere que los electrones fotoinducidos en la banda de conducción pueden reducir las moléculas de  $\text{O}_2$  para producir radicales  $\text{O}_2\bullet^-$  [152]. Además, también es posible que los radicales  $\text{O}_2\bullet^-$  se generen en las VO generadas durante la adición de urea en el proceso de síntesis de BiOBr-yN [177,178].

Adicionalmente, se evaluaron distintos secuentrantes de radicales para apoyar la discusión anterior y comprender mejor el papel de las diferentes especies reactivas

involucradas en la degradación de los DE (sección 4.1.6). Para ello, se añadió IP al medio como secuestrante de  $\bullet\text{OH}$ , se introdujo BQ como secuestrante de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y se utilizó AF para explorar el papel de  $h^+$  [82,179]. Los resultados se muestran en la Figura 45b, donde se observó que la adición de IP inhibió ligeramente la degradación de los DE, indicando que los radicales  $\bullet\text{OH}$  tienen una contribución mínima en el proceso. Por el contrario, la degradación de los cuatro contaminantes disminuyó significativamente tras la adición de AF y BQ. Estos resultados sugieren que la degradación de la mezcla de DE utilizando BiOBr-yN estuvo dominada principalmente por los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $h^+$ , lo cual es consistente con el esquema propuesto en la Figura 46. Además, estos resultados concuerdan con lo reportados por Yang et al., (2019) [180] Guo et al., (2016) [104] y Cao et al., (2012) [179] quienes también observaron que tanto  $\text{O}_2^{\bullet-}$  como  $h^+$  son las especies predominantes en la degradación de contaminantes como estradiol, p-nitrofenol, tetrabromobisfenol A y naranja de metilo, usando BiOBr como catalizador bajo lámpara de Xe.

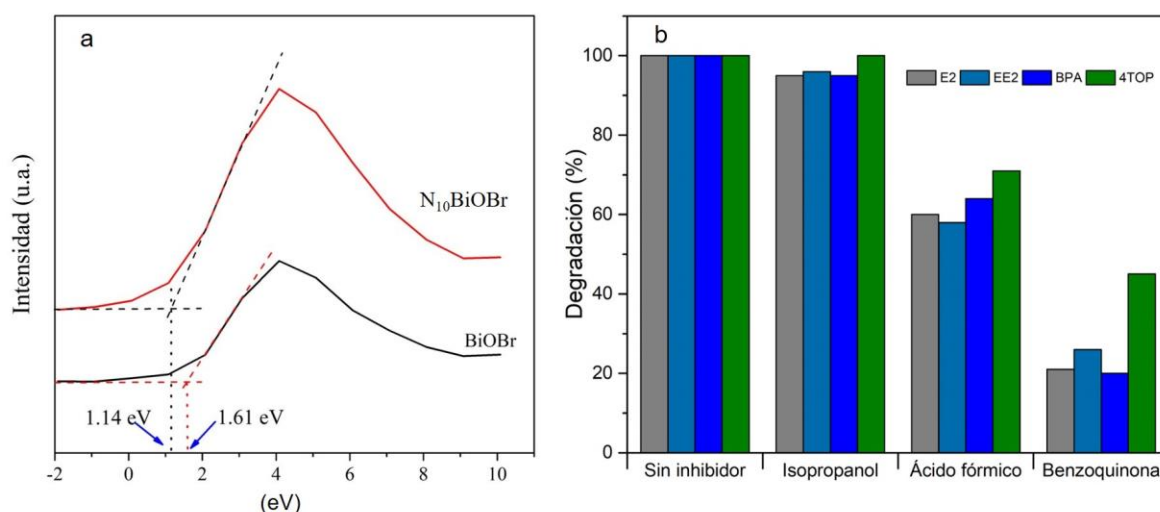


Figura 45.- a) Estimación de la banda de valencia mediante los espectros XPS, b) pruebas con secuestrantes de especies reactivas.

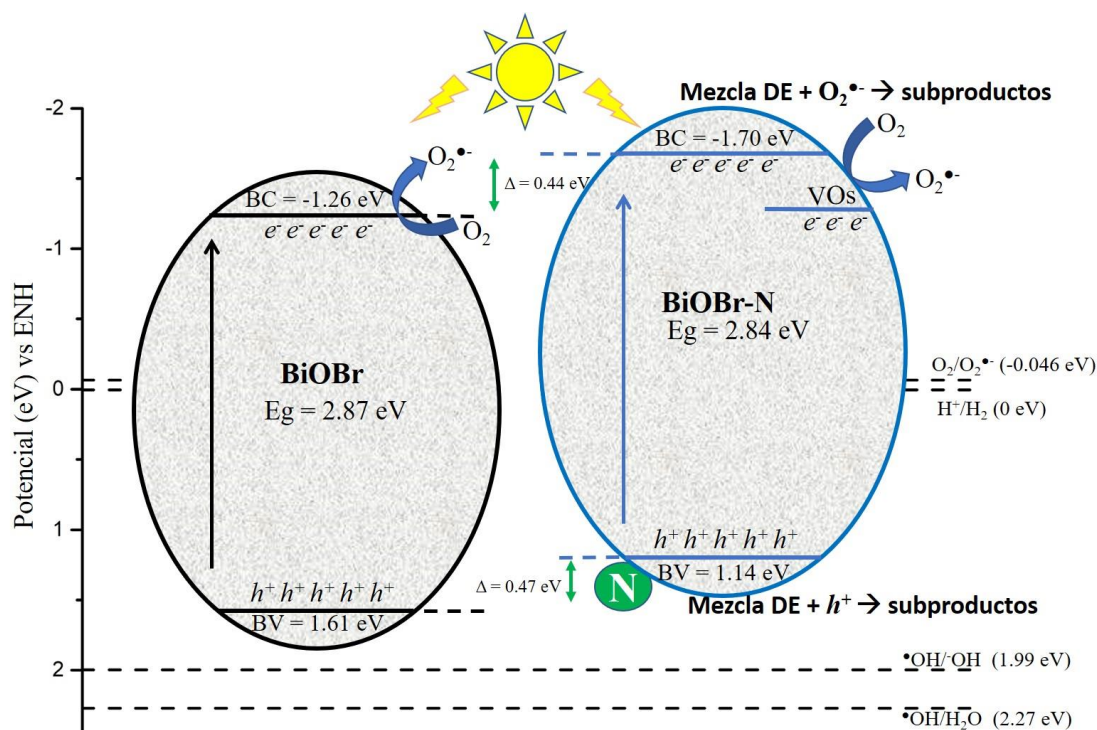


Figura 46.- Efecto de N en la estructura de bandas de BiOBr.

### 4.3 Conclusiones de la etapa 3

La radiación solar simulada y el incremento en la masa de catalizador mejoró la eficiencia de BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N para degradar la mezcla de DE, siendo BiOBr-20N como el más adecuado para eliminar los cuatro DE, con un nivel de mineralización de  $53.3 \pm 1.5\%$ . Este material presentó excelente estabilidad química y fotocatalítica de BiOBr-20N con la capacidad de reducir la elevada toxicidad de la mezcla de DE hasta niveles moderados, esta toxicidad moderada se atribuyó a la formación de subproductos resistentes a la degradación fotocatalítica, principalmente compuestos fenólicos. Además, los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $h^+$  fueron las principales especies reactivas involucradas en la degradación de los DE. Con todo esto, BiOBr-20N demostró su elevado potencial para su aplicación en la degradación y reducción de la toxicidad de DE en mezcla.

# CAPÍTULO 5

## Conclusiones generales

- E2, EE2, BPA, 4NP y 4TOP son eliminados parcialmente en las PTAR estudiadas y sus efluentes constituyen puntos críticos de descarga de estas sustancias hacia el ambiente y esto un potencial riesgo para la salud de las especies acuáticas y terrestres presentes en los cuerpos de agua receptores en el AMM.
- Los niveles de E2, EE2, BPA y 4TOP se correlacionaron positivamente con el grado de contaminación de las muestras analizadas, principalmente con los niveles de SST, indicando la tendencia de estos contaminantes a adherirse a la fracción suspendida del agua residual.
- La temperatura del agua residual durante el invierno y verano en el AMM influyó en los niveles y la frecuencia de los DE estudiados, lo que se asoció a fenómenos tales como la reconversión y biodegradación de los DE por efecto de la actividad microbiana en las PTAR.
- La síntesis por microondas es una técnica eficiente para la obtención de xFe-BiOBr-yN, de donde la incorporación de Fe y N ocurre de manera sustitucional. La incorporación de Fe en BiOBr redujo su valor de  $E_g$  y mejoró la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la incorporación de N en BiOBr promovió la efectiva separación de las cargas fotogeneradas, incrementó la cristalinidad y el área superficial específica, además de lograr

mayor eliminación de DE en comparación a los catalizadores modificados con Fe.

- Los fotocatalizadores BiOBr-10N, BiOBr-20N y 1Fe-BiOBr-10N mostraron la mayor actividad para degradar BPA (>94% en 240 min); sin embargo, la eficiencia fue menor para degradar BPA en mezcla con E2, EE2 y 4TOP. Esto se atribuyó principalmente al incremento de los solutos orgánicos, que condujo a la desactivación de los materiales y a la competencia por las especies reactivas fotogeneradas.
- El material BiOBr-20N (1 g/L) demostró ser el fotocatalizador más eficiente para la degradación de la mezcla de DE y su mineralización (53.5% en 240 min); con excelente estabilidad química y fotocatalítica, capaz de reducir el alto grado de toxicidad de la mezcla de DE hasta niveles moderados. Con estas características, el semiconductor BiOBr-20N representa una opción prometedora, con potencial aplicación en procesos de descontaminación del agua mediante fotocatálisis heterogénea.
- Se cumplió el objetivo de degradar una mezcla de DE detectados en las PTAR del AMM utilizando los semiconductores xFe-BiOBr-yN bajo radiación visible; sin embargo, los mejores resultados se lograron con BiOBr-20N bajo radiación solar simulada, lo cual representa una ventaja en términos económicos al prescindir de la fuente de Fe y la posibilidad de utilizar este fotocatalizador en un futuro para la degradación de DE en mezcla, utilizando luz solar simulada y/o natural.

## Referencias

- [1] S. Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento, *Av. En Ciencias e Ing.* 5 (2014) 1–20.
- [2] M. Sauvé and Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* (2014) 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>.
- [3] M. Adeel, X. Song, Y. Wang, D. Francis, Y. Yang, Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review., *Environ. Int.* 99 (2017) 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>.
- [4] M. Sun, D. Xu, Y. Ji, J. Liu, W. Ling, S. Li, M. Chen, Using Fenton oxidation to simultaneously remove different estrogens from cow manure, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 13 (2016) 917–926. <https://doi.org/10.3390/ijerph13090917>.
- [5] M.R. Abargues Llamas, Degradación de Disruptores Endocrinos de Estructura Fenólica en Procesos de Tratamiento de Aguas Residuales, Tesis Dr. Univ. Val. (2015). <http://hdl.handle.net/10550/49601>.
- [6] E.B. Estrada-Arriaga, J.E. Cortés-Muñoz, A. González-Herrera, C.G. Calderón-Mólgora, M. de Lourdes Rivera-Huerta, E. Ramírez-Camperos, L. Montellano-Palacios, S.L. Gelover-Santiago, S. Pérez-Castrejón, L. Cardoso-Vigueros, A. Martín-Domínguez, L. García-Sánchez, Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 1172–1182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.118>.
- [7] R. Vallejo-Rodríguez, P.B. Sánchez-Torres, A. López-López, E. León-Becerril, M. Murillo-Tovar, Detection of Steroids in Tap and Drinking Water Using an Optimized Analytical Method by Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Expo. Heal.* 10 (2017) 189–199. <https://doi.org/10.1007/s12403-017-0254-x>.
- [8] K.F. Roby, Endocrine disruptors, in: P.B. Hoyer (Ed.), *Ovarian Toxicol.* Second Ed., 2nd editio, CRC Press, 2013: p. 387. <https://doi.org/10.1201/b15546>.
- [9] MECCS, Ministry of Environment & Climate Change Strategy. Water Protection & Sustainability Branch. British Columbia Approved Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture, Summary Report, 2019.
- [10] Comisión Europea, Propuesta de DIRECTIVA DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida), COM/2017/0753 final - 2017/0332 (COD), 2017.
- [11] C. Casals-Casas, B. Desvergne, Endocrine Disruptors: From Endocrine to Metabolic Disruption, *Annu. Rev. Physiol.* 73 (2011) 135–162. <https://doi.org/10.1146/annurev-physiol-012110-142200>.
- [12] E.R. Kabir, M.S. Rahman, I. Rahman, A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2015) 40(1), 241–258. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>.
- [13] L.E. Lesser, A. Mora, C. Moreau, J. Mahlknecht, A. Hernández-Antonio, A.I. Ramírez, H. Barrios-Piña, Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico, *Chemosphere.* 198 (2018) 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>.
- [14] J. Ronderos-Lara, H. Saldarriaga-Noreña, M. Murillo-Tovar, J. Vergara-Sánchez,

- Optimization and Application of a GC-MS Method for the Determination of Endocrine Disruptor Compounds in Natural Water, *Separations*. 5 (2018) 33. <https://doi.org/10.3390/separations5020033>.
- [15] A. Cruz-López, R.A. Dávila-Pórcel, H. de León-Gómez, J.M. Rodríguez-Martínez, S.I. Suárez-Vázquez, A. Cardona-Benavides, G.J. Castro-Larragoitia, L. Boreselli, M. de Lourdes Villalba, A. Pinales-Munguía, H. Silva-Hidalgo, R. de la Garza, M. del Socorro Espino-Valdes, Exploratory study on the presence of bisphenol A and bis(2-ethylhexyl) phthalate in the Santa Catarina River in Monterrey, N.L., Mexico, *Environ. Monit. Assess.* 192 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08446-4>.
- [16] R. Villarreal-Morales, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, E. Ruíz-Ruiz, M. de L. Maya Treviño, J.L. Guzmán-Mar, Automated SPE-HPLC-UV methodology for the on-line determination of plasticisers in wastewater samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1742891>.
- [17] SEDATU, CONAPO, INEGI, Delimitación de las zonas metropolitanas de México 2015 Delimitación de las zonas metropolitanas de México 2015, Ciudad de México, 2015. <https://www.gob.mx/sedatu/documentos/delimitacion-de-las-zonas-metropolitanas-de-mexico-2015-149891>.
- [18] J. del C.R. Carrasco, C.Y.S. Delgado, D.F.O. Cobos, Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. Emerging contaminants and its impact on the health, *Rev. La Fac. Ciencias Médicas La Univ. Cuenca*. 35 (2017) 54–59.
- [19] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630. <https://doi.org/10.1039/C4RA13734E>.
- [20] A. Rubio-Clemente, E. Chica, G. Peñuela, Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico, *Ing. y Compet.* 16 (2014) 211–223. [https://doi.org/10.1016/S1135-2523\(12\)60123-3](https://doi.org/10.1016/S1135-2523(12)60123-3).
- [21] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.* (2007) 107(7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [22] H. Tian, J. Li, M. Ge, Y. Zhao, L. Liu, Removal of bisphenol A by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2351–2355. <https://doi.org/10.1039/c2cy20303k>.
- [23] M. Yuan, F. Tian, G. Li, H. Zhao, Y. Liu, R. Chen, Fe(III)-Modified BiOBr Hierarchitectures for Improved Photocatalytic Benzyl Alcohol Oxidation and Organic Pollutants Degradation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5935–5943. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00905>.
- [24] L. Núñez García-Cuerva, Nuevas metodologías para la determinación de nonilfenol, sus derivados etoxilados y parabenos en muestras medioambientales, (2010).
- [25] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundw. Sustain. Dev.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- [26] EPA, Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee Final Report, EDSTAC Final Rep. (1998) 1–17.



- <https://doi.org/10.1097/01.AOG.0000445580.65983.d2>.
- [27] ECHA and EFSA, Guidance for the identification of endocrine disruptors in the context of Regulations (EU) No 528/2012 and (EC) No 1107/2009, (Pre-Publication Version; June 2018). 16 (2018) 1-135.  
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5311>.
  - [28] MECCS, British Columbia Working Water Quality Guidelines : Aquatic Life , Wildlife & Agriculture. Ministry of Environment and Climate Change Strategy., 2020. [https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/bc\\_env\\_working\\_water\\_quality\\_guidelines.pdf](https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/bc_env_working_water_quality_guidelines.pdf).
  - [29] Y.F. Ting, S.M. Praveena, Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review, *Environ. Monit. Assess.* 189 (2017) 178. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5890-x>.
  - [30] European Commission, Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Brussels, 2012. [https://ec.europa.eu/smart-regulation/impact/ia\\_carried\\_out/docs/ia\\_2012/com\\_2011\\_0876\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/smart-regulation/impact/ia_carried_out/docs/ia_2012/com_2011_0876_en.pdf).
  - [31] P. Avar, Z. Zrínyi, G. Maász, A. Takátsy, S. Lovas, L. G.-Tóth, Z. Pirger,  $\beta$ -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the rivers of the Carpathian Basin, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016). <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6276-2>.
  - [32] B. Huang, W. Sun, X. Li, J. Liu, Q. Li, R. Wang, X. Pan, Effects and bioaccumulation of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol following long-term exposure in crucian carp, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.004>.
  - [33] M. Leavy, M. Trottmann, B. Liedl, S. Reese, C. Stief, B. Freitag, J. Baugh, G. Spagnoli, S. Kölle, Effects of Elevated  $\beta$ -Estradiol Levels on the Functional Morphology of the Testis - New Insights, *Sci. Rep.* (2017). <https://doi.org/10.1038/srep39931>.
  - [34] B. Huang, J. Tang, H. He, L. Gu, X. Pan, Ecotoxicological effects and removal of 17 $\beta$ -estradiol in chlorella algae, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.129>.
  - [35] R.K. Bhandari, F.S. Vom Saal, D.E. Tillitt, Transgenerational effects from early developmental exposures to bisphenol A or 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in medaka, *Oryzias latipes*, *Sci. Rep.* (2015). <https://doi.org/10.1038/srep09303>.
  - [36] T.O. Luna, S.C. Plautz, C.J. Salice, Chronic Effects of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Fluoxetine, and the Mixture on Individual and Population-Level End Points in *Daphnia magna*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0119-2>.
  - [37] J.R. Rochester, Bisphenol A and human health: A review of the literature, *Reprod. Toxicol.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>.
  - [38] D.P. Mohapatra, S.K. Brar, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge - Fate of bisphenol A, *Chemosphere.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.053>.
  - [39] F.P.T. Manfo, R. Jubendradass, E.A. Nantia, P.F. Moundipa, P. Mathur, Adverse

- effects of bisphenol a on male reproductive function, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* (2014). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-01619-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-01619-1_3).
- [40] F. Acconcia, V. Pallottini, M. Marino, Molecular mechanisms of action of BPA, Dose-Response. (2015). <https://doi.org/10.1177/1559325815610582>.
- [41] Y.B. Wetherill, B.T. Akingbemi, J. Kanno, J.A. McLachlan, A. Nadal, C. Sonnenschein, C.S. Watson, R.T. Zoeller, S.M. Belcher, In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action, *Reprod. Toxicol.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.010>.
- [42] A.J. Lora, A.M. Molina, C. Bellido, A. Blanco, J.G. Monterde, M.R. Moyano, Adverse effects of bisphenol A on the testicular parenchyma of zebrafish revealed using histomorphological methods, *Vet. Med. (Praha)*. (2016). <https://doi.org/10.17221/212/2015-VETMED>.
- [43] A. Hatef, S.M.H. Alavi, A. Abdulfatah, P. Fontaine, M. Rodina, O. Linhart, Adverse effects of bisphenol A on reproductive physiology in male goldfish at environmentally relevant concentrations, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.021>.
- [44] Q. Wang, H. Yang, M. Yang, Y. Yu, M. Yan, L. Zhou, X. Liu, S. Xiao, Y. Yang, Y. Wang, L. Zheng, H.H. Zhao, Y. Li, Toxic effects of bisphenol A on goldfish gonad development and the possible pathway of BPA disturbance in female and male fish reproduction, *Chemosphere*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.033>.
- [45] R.G. Ahmed, G.H. Walaa, F.S. Asmaa, Suppressive effects of neonatal bisphenol A on the neuroendocrine system, *Toxicol. Ind. Health*. (2018). <https://doi.org/10.1177/0748233718757082>.
- [46] Comisión Europea, DIRECTIVA 2013/39/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, 2013.
- [47] R. Chen, P. Yin, L. Zhao, Q. Yu, A. Hong, S. Duan, Spatial-temporal distribution and potential ecological risk assessment of nonylphenol and octylphenol in riverine outlets of Pearl River Delta, China, *J. Environ. Sci. (China)*. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.019>.
- [48] A.G. Asimakopoulos, N.S. Thomaidis, M.A. Koupparis, Recent trends in biomonitoring of bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol, *Toxicol. Lett.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.07.032>.
- [49] S. Senthil Kumaran, C. Kavitha, M. Ramesh, T. Grummt, Toxicity studies of nonylphenol and octylphenol: Hormonal, hematological and biochemical effects in *Clarias gariepinus*, *J. Appl. Toxicol.* (2011). <https://doi.org/10.1002/jat.1629>.
- [50] Q. Huang, L. Bu, T. Yang, Y. Yang, S. Huang, J. Yang, Y. Guo, C. Liu, Effects of nonylphenol administration on serum, liver and testis estrogen metabolism, *Chemosphere*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.173>.
- [51] M. Forte, M. Di Lorenzo, A. Carrizzo, S. Valiante, C. Vecchione, V. Laforgia, M. De Falco, Nonylphenol effects on human prostate non tumorigenic cells, *Toxicology*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.05.024>.
- [52] X.Y. Li, N. Xiao, Y.H. Zhang, Toxic effects of octylphenol on the expression of genes in liver identified by suppression subtractive hybridization of *Rana chensinensis*, *Ecotoxicology*. (2014). <https://doi.org/10.1007/s10646-013-1144-z>.

- [53] S.B. Sainath, R. Meena, C.H. Venkata Suneel Kumar, P. Kalapana, K.N. Swetha, N. Syamala Devi, P. Sreenivasula Reddy, Embryonic exposure to octylphenol induces changes in testosterone levels and disrupts reproductive efficiency in rats at their adulthood, *Food Chem. Toxicol.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.01.004>.
- [54] SEMARNAT, NOM-117-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica., 1994.
- [55] EPA, Aquatic life ambient water quality criteria – nonylphenol, Epa-822-R-05-005. (2005) 96. <https://www.epa.gov/wqc/ambient-water-quality-criteria-nonylphenol>.
- [56] N.M.C. Nagpal, Water Quality Guidelines for Pharmaceutically-active Compounds (PhACs): 17  $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2). MINISTRY OF ENVIRONMENT PROVINCE OF BRITISH COLUMBIA, Sci. Inf. Branch Water Steward. Div. Minist. Environ. (2009) 8.
- [57] ECCC, Environment and Climate Change Canada. Canadian Environmental Protection Act , 1999 Federal Environmental Quality Guidelines Bisphenol A Environment and Climate Change Canada, Fed. Environ. Qual. Guidel. Bisphenol A. (2018) 12.
- [58] Comisión Europea, Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, 2011.
- [59] Comisión Europea, DIRECTIVA 2008/105/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 8, 2008.
- [60] Comisión Europea, DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, 2000.
- [61] Comisión Europea, DECISIÓN No 2455/2001/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE, 2001.
- [62] G. Aborkhees, R. Raina-Fulton, O. Thirunavokkarasu, Determination of Endocrine Disrupting Chemicals in Water and Wastewater Samples by Liquid Chromatography-Negative Ion Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry, *Molecules*. 25 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules25173906>.
- [63] M. Henriques, V.V. Cardoso, A.M. Rodrigues, E. Ferreira, M.J. Benoliel, C.M.M. Almeida, Simultaneous Determination of Ten Endocrine Hormone Disrupters in Water Using SPE/LC-(ESI)MS-MS, *J. Water Resour. Prot.* (2010). <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.29097>.
- [64] J. Sánchez-Avila, R. Tauler, S. Lacorte, Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk, *Environ. Int.* 46 (2012) 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.04.013>.
- [65] D. Belhaj, K. Athmouni, B. Jerbi, M. Kallel, H. Ayadi, J.L. Zhou, Estrogenic

- compounds in Tunisian urban sewage treatment plant: occurrence, removal and ecotoxicological impact of sewage discharge and sludge disposal, *Ecotoxicology*. 25 (2016) 1849–1857. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1733-8>.
- [66] Y. Valcárcel, S.G. Alonso, J.L. Rodríguez-Gil, A. Castaño, J.C. Montero, J.J. Criado-Alvarez, I.J. Mirón, M. Catalá, Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain), *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 1396–1412. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1099-2>.
- [67] N.S. González, Estudio de disruptores endocrinos en el medio ambiente, Tesis Dr. Univ. Coruña. (2015). <http://hdl.handle.net/2183/15615>.
- [68] L.P. Olguín, H. Magadán, M. Rodríguez, *Metodos en Biotecnología. Cromatografía de Gases.*, Inst. Biotecnol. (2004) 1–44. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.261602>.
- [69] M.C. Gutiérrez, M. Droguet, La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor, *Bol. Intexter Del Inst. Investig. Text. y Coop. Ind.* 122 (2002) 35–41.
- [70] G.M. Calderón-Moreno, J. Vergara-Sánchez, H. Saldarriaga-Noreña, M.L. García-Betancourt, M.L. Domínguez-Patiño, G.E. Moeller-Chávez, J.G. Ronderos-Lara, M.I. Arias-Montoya, I.J. Montoya-Balbas, M.A. Murillo-Tovar, Occurrence and risk assessment of steroidal hormones and phenolic endocrine disrupting compounds in surface water in Cuautla River, Mexico, *Water (Switzerland)*. 11 (2019) 2628. <https://doi.org/10.3390/W11122628>.
- [71] O. Quintela, A. Cruz, M. Concheiro, A. De Castro, M. López-Rivadulla, Metodología LC-MS. Aspectos generales de la técnica y sus aplicaciones en el campo de la toxicología, *Rev. Toxicol.* (2005) 22(1), 7–14.
- [72] P.J. Linstrom, W.G. Mallard, NIST Chemistry webBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Natl. Inst. Stand. Technol. (2014).
- [73] X. Domènech, W.F. Jardim, M. Litter, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, in: *Procesos Av. Oxidación Para La Elimin. Contam.*, 2001: pp. 3–26.
- [74] J.B. Gálvez, S.M. Rodríguez, C.A.E. Gasca, R. Erick, S. Gelover, Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea, *Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea*. (2001) 51–76.
- [75] A. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*. 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [76] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R.S. Varma, Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations, *Chem. Rev.* (2017) 117(3), 1445–1514. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00396>.
- [77] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9853–9889. <https://doi.org/10.1021/cr400634p>.
- [78] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* (2016) 45(9), 2603–2636. <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>.
- [79] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications, *Nanoscale*. (2014) 6(4), 2009–2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>.
- [80] L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie, C. Zhang, Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms, *Environ. Sci. Nano*. 1 (2014) 90–112. <https://doi.org/10.1039/c3en00098b>.

- [81] Y. Yang, C. Zhang, C. Lai, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, J. Wang, F. Chen, C. Zhou, W. Xiong, BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.004>.
- [82] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, S. Wang, Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.081>.
- [83] W. Li, Y. Zou, X. Geng, F. Xiao, G. An, D. Wang, Constructing highly catalytic oxidation over BiOBr-based hierarchical microspheres: Importance of redox potential of doped cations, *Mol. Catal.* 438 (2017) 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.017>.
- [84] Z. Liu, B. Wu, Y. Zhao, J. Niu, Y. Zhu, Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of Al-doped BiOBr microspheres, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5597–5603. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.152>.
- [85] G. Jiang, X. Wang, Z. Wei, X. Li, X. Xi, R. Hu, B. Tang, R. Wang, S. Wang, T. Wang, W. Chen, Photocatalytic properties of hierarchical structures based on Fe-doped BiOBr hollow microspheres, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 2406–2410. <https://doi.org/10.1039/c2ta00942k>.
- [86] A. Ahmad, Synthesis and Evaluation of Photocatalytic Properties of BiOBr for Wastewater Treatment Applications By, Tesis Dr. Univ. Ottawa. (2013). <https://doi.org/doi:10.20381/ruor-3435>.
- [87] Z. Wei, G. Jiang, L. Shen, X. Li, X. Wang, W. Chen, Preparation of Mn-doped BiOBr microspheres for efficient visible-light-induced photocatalysis, *MRS Commun.* 3 (2013) 145–149. <https://doi.org/10.1557/mrc.2013.29>.
- [88] J. Di, J. Xia, M. Ji, B. Wang, S. Yin, Y. Huang, Z. Chen, H. Li, New insight of Ag quantum dots with the improved molecular oxygen activation ability for photocatalytic applications, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 376–387. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.062>.
- [89] G.H. Jiang, X. Li, Z. Wei, T.T. Jiang, X.X. Du, W.X. Chen, Effects of N and/or S doping on structure and photocatalytic properties of BiOBr crystals, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 28 (2015) 460–466. <https://doi.org/10.1007/s40195-015-0220-1>.
- [90] G. Jiang, X. Li, Z. Wei, T. Jiang, X. Du, W. Chen, Growth of N-doped BiOBr nanosheets on carbon fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *Powder Technol.* 260 (2014) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.005>.
- [91] SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 214AD.
- [92] R.J. De La Torre, Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Wastewater Treatment Plants: A Perspective of Trans-Boundary Waterborne Pollution, University of Texas at El Paso, 2011. [https://scholarworks.utep.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3465&context=open\\_etd](https://scholarworks.utep.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3465&context=open_etd) (accessed July 27, 2020).
- [93] Cruz-Esteban S. Cruz-López L. Malo EA. Valle-Mora J., Fármacos y disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactados por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, México, El Colegio de la Frontera Sur, 2013. <https://bibliotecasibe.ecosur.mx/sibe/book/000052656>.
- [94] K. López-Velázquez, M. Villanueva-Rodríguez, G. Mejía-González, D. Herrera-

- López, Removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and caffeine from wastewater by UASB-Fenton coupled system, *Environ. Technol.* (United Kingdom). (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1740799>.
- [95] E. Díaz-Torres, R. Gibson, F. González-Farías, A.E. Zarco-Arista, M. Mazari-Hiriart, Endocrine disruptors in the Xochimilco Wetland, Mexico City, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013) 1586–1594. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1586-1>.
- [96] B. Bina, F. Mohammadi, M.M. Amin, H.R. Pourzamani, Z. Yavari, Determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol compounds in various types of wastewater and their removal rates in different treatment processes in nine wastewater treatment plants of Iran, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.04.009>.
- [97] Y. Yu, L. Wu, A.C. Chang, Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ.* 442 (2013) 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.001>.
- [98] D. Belhaj, R. Baccar, I. Jaabiri, J. Bouzid, M. Kallel, H. Ayadi, J.L. Zhou, Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa), *Sci. Total Environ.* 505 (2015) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.018>.
- [99] A.R. Carvalho, V. Cardoso, A. Rodrigues, M.J. Benoliel, E. Duarte, Fate and Analysis of Endocrine-Disrupting Compounds in a Wastewater Treatment Plant in Portugal, *Water. Air. Soil Pollut.* 227 (2016) 202. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2910-3>.
- [100] Y. Nie, Z. Qiang, H. Zhang, W. Ben, Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process, *Sep. Purif. Technol.* 84 (2012) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.030>.
- [101] G.P. Pessoa, N.C. de Souza, C.B. Vidal, J.A.C. Alves, P.I.M. Firmino, R.F. Nascimento, A.B. dos Santos, Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.008>.
- [102] M.J. Arlos, R. Liang, M.M. Hatat-Fraile, L.M. Bragg, N.Y. Zhou, M.R. Servos, S.A. Andrews, Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO<sub>2</sub> immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 541–550. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.048>.
- [103] X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, S. Deng, G. Yu, BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO<sub>3</sub> as the Bi source: Characterization and catalytic performance, *Catal. Commun.* 11 (2010) 460–464. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.11.023>.
- [104] W. Guo, Q. Qin, L. Geng, D. Wang, Y. Guo, Y. Yang, Morphology-controlled preparation and plasmon-enhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures, *J. Hazard. Mater.* 308 (2016) 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.077>.
- [105] R. Wang, G. Jiang, X. Wang, R. Hu, X. Xi, S. Bao, Y. Zhou, T. Tong, S. Wang, T. Wang, W. Chen, Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres, *Powder Technol.* 228 (2012) 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.028>.

- [106] X. Geng, W. Li, F. Xiao, D. Wang, L. Yang, Effect of: In situ Fe(II)/Fe(III)-doping on the visible light-Fenton-like catalytic activity of Bi/BiOBr hierarchical microspheres, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 658–667.  
<https://doi.org/10.1039/c6cy02195f>.
- [107] M.X. Song, M. Du, Q. Liu, F. Xing, C. Huang, X. Qiu, Enhancement of photocatalytic activities in hierarchical BiOBr microflowers induced by oxygen vacancies, *Catal. Today.* (2018) 335, 193–199.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.006>.
- [108] SMN, Servicio Meteorológico Nacional, Comisión Nacional del Agua, (No Title), (2021). <https://smn.conagua.gob.mx/es/> (accessed January 27, 2021).
- [109] SADM, Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, Saneamiento, (2019). [https://www.sadm.gob.mx/SADM/index.jsp?id\\_html=saneamiento](https://www.sadm.gob.mx/SADM/index.jsp?id_html=saneamiento) (accessed January 27, 2021).
- [110] EPA, Method 1698 : Steroids and hormones in water , soil , sediment , and biosolids by HRGC / HRMS, EPA Method. (2007) 1–69.
- [111] CONAGUA, Comisión Nacional del Agua, Precipitación Por Entid. Fed. y Nac. 2019. (2019).  
<https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatología/Pronóstico climático/Temperatura y Lluvia/PREC/2019.pdf> (accessed December 6, 2020).
- [112] F. Bono-Blay, A. Guart, B. de la Fuente, M. Pedemonte, M.C. Pastor, A. Borrell, S. Lacorte, Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3339–3349. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0851-y>.
- [113] James N. Miller y Jane C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4a ed., Prentice Hall, Madrid, 2002.
- [114] SEMARNAT, NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales., D. Of. La Fed. (1996) 42.
- [115] DOCE, Directiva 91/271/Cee, D. Of. Las Comunidades Eur. (1991). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>.
- [116] E.J.R. BARRETO, VARIACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO Y SU INFLUENCIA COMO INDICADOR DE CALIDAD DE AGUA EN LA BAHÍA DE PARACAS (2013 – 2015) – PISCO, UNIVERSIDAD NACIONAL JOSÉ FAUSTINO SÁNCHEZ CARRIÓN, 2018. <http://repositorio.unjfsc.edu.pe/handle/UNJFSC/3670>.
- [117] A. Papadopoulos, A., Parissopoulos, G., Papadopoulos, F., & Karteris, Variations of COD/BOD5 ratio at different units of a wastewater stabilization pond pilot treatment facility, in: 7th Int. Conf. Environ. Sci. Technol., Ermoupolis, Syros island, Greece, 2001.  
[https://conferences.gnest.org/cest7/7CEST\\_oral\\_abstracts/posters\\_abstracts/51\\_369-376\\_Papadopoulos.pdf](https://conferences.gnest.org/cest7/7CEST_oral_abstracts/posters_abstracts/51_369-376_Papadopoulos.pdf) (accessed July 6, 2020).
- [118] T.E. Félix-Cañedo, J.C. Durán-Álvarez, B. Jiménez-Cisneros, The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources, *Sci. Total Environ.* 442 (2013) 310–316.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>.
- [119] J.C. López-Doval, C.C. Montagner, A.F. de Albuquerque, V. Moschini-Carlos, G. Umbuzeiro, M. Pompêo, Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment, *Sci. Total*

- Environ. 575 (2017) 1307–1324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>.
- [120] Y. Zuo, K. Zhang, Y. Deng, Occurrence and photochemical degradation of 17  $\alpha$ -ethinylestradiol in Acushnet River Estuary, 63 (2006) 1583–1590. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.063>.
- [121] European Commission, COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC). GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE, Luxembourg, 2009. <http://ec.europa.eu> (accessed August 3, 2020).
- [122] C.C. Lee, L.Y. Jiang, Y.L. Kuo, C.Y. Hsieh, C.S. Chen, C.J. Tien, The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems, *Chemosphere*. 91 (2013) 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.006>.
- [123] L. Patrolecco, S. Capri, N. Ademollo, Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 5864–5876. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3765-z>.
- [124] P. Schröder, B. Helmreich, B. Škrbić, M. Carballa, M. Papa, C. Pastore, Z. Emre, A. Oehmen, A. Langenhoff, M. Molinos, J. Dvarioniene, C. Huber, K.P. Tsagarakis, E. Martinez-Lopez, S.M. Pagano, C. Vogelsang, G. Mascolo, Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states – considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 12835–12866. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6503-x>.
- [125] N.M. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8220–8226. <https://doi.org/10.1021/es051124k>.
- [126] M. Park, D. Reckhow, M. Lavine, E. Rosenfeldt, B. Stanford, M.-H. Park, Multivariate Analyses for Monitoring EDCs and PPCPs in a Lake Water, *Water Environ. Res.* (2014). <https://doi.org/10.2175/106143014x14062131178592>.
- [127] Z. Cao, Y. Wang, Y. Ma, Z. Xu, G. Shi, Y. Zhuang, T. Zhu, Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.003>.
- [128] E. Peré-Trepat, M. Petrovic, D. Barceló, R. Tauler, Application of chemometric methods to the investigation of main microcontaminant sources of endocrine disruptors in coastal and harbour waters and sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 642–654. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2322-2>.
- [129] T. Vandermarken, K. Croes, K. Van Langenhove, I. Boonen, P. Servais, T. Garcia-Armisen, N. Brion, M.S. Denison, L. Goeyens, M. Elskens, Endocrine activity in an urban river system and the biodegradation of estrogen-like endocrine disrupting chemicals through a bio-analytical approach using DRE- and ERE-CALUX bioassays, *Chemosphere*. 201 (2018) 540–549. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.036>.
- [130] E.M.M. Wanda, H. Nyoni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Occurrence of emerging micropollutants in water systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West provinces, South Africa, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 14 (2017) 79.



- <https://doi.org/10.3390/ijerph14010079>.
- [131] A.S. Stasinakis, S. Mermigka, V.G. Samaras, E. Farmaki, N.S. Thomaidis, Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 1574–1583. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0661-7>.
  - [132] G. Xu, S. Ma, L. Tang, R. Sun, J. Xiang, B. Xu, Y. Bao, M. Wu, Occurrence, fate, and risk assessment of selected endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants and receiving river of Shanghai, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 25442–25450. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7669-y>.
  - [133] N.M. Gazzaz, M.K. Yusoff, M.F. Ramli, A.Z. Aris, H. Juahir, Characterization of spatial patterns in river water quality using chemometric pattern recognition techniques, *Mar. Pollut. Bull.* 64 (2012) 688–698. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.032>.
  - [134] V.A. Santhi, H. Juahir, A. Retnam, A.M. Mustafa, Chemometric Interpretation on the Occurrence of Endocrine Disruptors in Source Water from Malaysia, *Clean - Soil, Air, Water.* 43 (2015) 804–810. <https://doi.org/10.1002/clen.201300777>.
  - [135] J. Cao, B. Xu, B. Luo, H. Lin, S. Chen, Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties, *Catal. Commun.* 13 (2011) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.019>.
  - [136] Z. Liu, B. Wu, Y. Zhu, D. Yin, L. Wang, Fe-Ions Modified BiOBr Mesoporous Microspheres with Excellent Photocatalytic Property, *Catal. Letters.* 142 (2012) 1489–1497. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0899-9>.
  - [137] G. Zhu, M. Hojamberdiev, W. Zhang, S. Taj, U. Din, Enhanced photocatalytic activity of Fe-doped Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> nanosheets decorated with Au nanoparticles for pollutants removal, *Appl. Surf. Sci.* (2020) 146760. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146760>.
  - [138] G. Jiang, X. Li, Z. Wei, X. Wang, T. Jiang, X. Du, W. Chen, Immobilization of N, S-codoped BiOBr on glass fibers for photocatalytic degradation of rhodamine B, *Powder Technol.* 261 (2014) 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.042>.
  - [139] P.-Q. Wang, J.-Y. Liu, Y.-Q. Hu, Y. Bai, Z. Fan, N, C-codoped BiOCl flower-like hierarchical structures, *Micro Nano Lett.* 7 (2012) 876–879. <https://doi.org/10.1049/mnl.2012.0496>.
  - [140] J. Wang, Y. Zhang, L. Tian, F. Liu, Q. Xia, Ultrathin BiOBr nanocrystals with dominant {001} facets and their high photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2691. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2691-9>.
  - [141] D. Wu, S. Yue, W. Wang, T. An, G. Li, H.Y. Yip, H. Zhao, P.K. Wong, Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.046>.
  - [142] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, L. Yang, Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> and its enhanced visible-light photocatalytic activity, *Arab. J. Chem.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.052>.
  - [143] S.S. Imam, R. Adnan, N.H. Mohd Kaus, Room-temperature synthesis of flower-like BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composites for the catalytic degradation of fluoroquinolones using indoor fluorescent light illumination, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1 (2020) 845. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124069>.

- [144] K. Rokesh, A. Nithya, K. Jeganathan, K. Jothivenkatachalam, A Facile Solid State Synthesis of Cone-like ZnO Microstructure an Efficient Solar-Light driven Photocatalyst for Rhodamine B Degradation, in: Mater. Today Proc., 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.091>.
- [145] R.W. Stevens, R. V. Siriwardane, J. Logan, In situ fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO<sub>2</sub> adsorption onto zeolite materials, Energy and Fuels. 22 (2008) 3070–3079. <https://doi.org/10.1021/ef800209a>.
- [146] D. Wang, H. Shen, L. Guo, C. Wang, F. Fu, Porous BiOBr/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Heterostructures for Highly Selective Adsorption of Methylene Blue., ACS Omega. 1 (2016) 566–577. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00160>.
- [147] X.X. Wei, C.M. Chen, S.Q. Guo, F. Guo, X.M. Li, X.X. Wang, H.T. Cui, L.F. Zhao, W. Li, Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO<sub>2</sub>-graphene composite with graphene as a nano-filler, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 4667. <https://doi.org/10.1039/c3ta14349j>.
- [148] W. Maisang, A. Phuruangrat, C. Randorn, S. Kungwankunakorn, S. Thongtem, O. Wiranwetchayan, S. Wannapop, S. Choopun, S. Kaowphong, T. Thongtem, Enhanced photocatalytic performance of visible-light-driven BiOBr/BiPO<sub>4</sub> composites, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.002>.
- [149] S. Vadivel, M. Vanitha, A. Muthukrishnaraj, N. Balasubramanian, Graphene oxide-BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes, J. Water Process Eng. 1 (2014) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.02.003>.
- [150] D. Sun, C. Huang, Y. Yuan, Y. Ma, H. Hao, R. Li, X. Bingshe, Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr hierarchical structures constructed by porous nanosheets with exposed (110) facets, Catal. Today. 335 (2019) 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.035>.
- [151] T.V.W. Janssens, H. Falsig, L.F. Lundegaard, P.N.R. Vennestrøm, S.B. Rasmussen, P.G. Moses, F. Giordanino, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia, ACS Catal. 5 (2015) 2832–2845. <https://doi.org/10.1021/cs501673g>.
- [152] Y. Wang, Z. Shi, C. Fan, X. Wang, X. Hao, Y. Chi, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst, J. Solid State Chem. 199 (2013) 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.031>.
- [153] Z. Peng, D. Wu, W. Wang, F. Tan, T.W. Ng, J. Chen, X. Qiao, P.K. Wong, Fabrication of magnetic Fe@ZnO 0.6 S 0.4 nanocomposite for visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli, Appl. Surf. Sci. 396 (2017) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.026>.
- [154] G.K. Mor, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, K. Shankar, C.A. Grimes, Vertically oriented Ti-Fe-O nanotube array films: Toward a useful material architecture for solar spectrum water photoelectrolysis, Nano Lett. 7 (2007) 2356–2364. <https://doi.org/10.1021/nl0710046>.
- [155] T. Kanagaraj, S. Thiripuranthagan, Photocatalytic activities of novel SrTiO<sub>3</sub> – BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes, Appl. Catal. B Environ. 207 (2017) 218–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.084>.

- [156] J. Moncho Vasallo, Análisis de la varianza. ANOVA, in: Estadística Apl. a Las Ciencias La Salud, 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-84-9022-446-5.00004-5>.
- [157] N.M. Razali, Y.B. Wah, Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests, *J. Stat. Model. Anal.* (2011). <https://doi.org/doi:10.1515/bile-2015-0008>.
- [158] H. Arsham, M. Lovric, Bartlett's Test, in: *Int. Encycl. Stat. Sci.*, 2011. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2\\_132](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2_132).
- [159] Theme Horse, Tukey Test / Tukey Procedure / Honest Significant Difference, *Stat. How To.* (2018).
- [160] J. Rashid, A. Abbas, L.C. Chang, A. Iqbal, I.U. Haq, A. Rehman, S.U. Awan, M. Arshad, M. Rafique, M.A. Barakat, Butterfly cluster like lamellar BiOBr/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced sunlight photocatalytic mineralization of aqueous ciprofloxacin, *Sci. Total Environ.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.145>.
- [161] A. Han, H. Zhang, D. Lu, J. Sun, G.K. Chuah, S. Jaenicke, Efficient photodegradation of chlorophenols by BiOBr/NaBiO<sub>3</sub> heterojunctioned composites under visible light, *J. Hazard. Mater.* 341 (2018) 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.031>.
- [162] R. Mesa, A. Kabir, V. Samanidou, K.G. Furton, Simultaneous determination of selected estrogenic endocrine disrupting chemicals and bisphenol A residues in whole milk using fabric phase sorptive extraction coupled to HPLC-UV detection and LC-MS/MS, *J. Sep. Sci.* 42 (2019) 598-608. <https://doi.org/10.1002/jssc.201800901>.
- [163] M.J. Shreve, A. Brockman, M. Hartleb, S. Prebihalo, F.L. Dorman, R.A. Brennan, The white-rot fungus *Trametes versicolor* reduces the estrogenic activity of a mixture of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluent, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.018>.
- [164] Q. Yao, Y. Feng, C. Tan, S. Xia, L. Zhao, S. Wang, Y. Wang, X. Chen, An on-line solid-phase extraction disc packed with a phytic acid induced 3D graphene-based foam for the sensitive HPLC-PDA determination of bisphenol A migration in disposable syringes, *Talanta.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.003>.
- [165] M. Zahid Baharom, N.M. Yusoff, W.M. Afiq, W.M. Khalik, M.M. Ariffin, J. Karim, S.S. Sharifuddin, Extraction of 4-octylphenol and 4-nonylphenol in river water using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY*, 2020.
- [166] Z. Liu, Q. Xue, T. Zhang, Y. Tao, C. Ling, M. Shan, Carbon doping of hexagonal boron nitride by using CO molecules, *J. Phys. Chem. C.* (2013). <https://doi.org/10.1021/jp402297n>.
- [167] J. Zhang, Z. Ma, Flower-like Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/BiOBr n-p heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light-driven catalytic activity, *Mol. Catal.* 436 (2017) 190-198. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.004>.
- [168] U.E. Chaudhari, Coconut shell: A carrier for the removal of bismuth from aqueous solution, *Int. J. Chem. Sci.* 7 (2009) 71-79.
- [169] WHO, Bromide in Drinking-Water, *World Heal. Organ. Guidel. Drink. Qual.* (2009).
- [170] EPA, Surface Water Quality Standards, Florida, 2018.

- [https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/fl\\_section62-302.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/fl_section62-302.pdf) (accessed February 10, 2021).
- [171] WHO, Bromate in Drinking-water, World Heal. Organ. Guidel. Drink. Qual. (2005).
  - [172] S. Shi, Y. Qu, Q. Ma, X.W. Zhang, J. Zhou, F. Ma, Performance and microbial community dynamics in bioaugmented aerated filter reactor treating with coking wastewater, *Bioresour. Technol.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.075>.
  - [173] Z. Frontistis, N.P. Xekoukoulotakis, E. Hapeshi, D. Venieri, D. Fatta-Kassinos, D. Mantzavinos, Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation, *Chem. Eng. J.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.041>.
  - [174] D. Wu, S. Yue, W. Wang, T. An, G. Li, L. Ye, H.Y. Yip, P.K. Wong, Influence of photoinduced Bi-related self-doping on the photocatalytic activity of BiOBr nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.144>.
  - [175] F. Chang, C. Li, J. Chen, J. Wang, J. Luo, Y. Xie, B. Deng, X. Hu, Enhanced photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets-BiOBr hybrids, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 90–104. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.002>.
  - [176] Y. Liu, G. Zhu, J. Gao, M. Hojamberdiev, R. Zhu, X. Wei, Q. Guo, P. Liu, Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanosheets by Fe<sup>3+</sup>-doping and the addition of Au nanoparticles: Photodegradation of Phenol and bisphenol A, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.069>.
  - [177] J. Lyu, Z. Hu, Z. Li, M. Ge, Removal of tetracycline by BiOBr microspheres with oxygen vacancies: Combination of adsorption and photocatalysis, *J. Phys. Chem. Solids.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.041>.
  - [178] X.J. Wang, Y. Zhao, F.T. Li, L.J. Dou, Y.P. Li, J. Zhao, Y.J. Hao, A Chelation Strategy for In-situ Constructing Surface Oxygen Vacancy on {001} Facets Exposed BiOBr Nanosheets, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24918. <https://doi.org/10.1038/srep24918>.
  - [179] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, S. Chen, Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal, *Chem. Eng. J.* 185 (2012) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.035>.
  - [180] Q. Yang, Y. Zhai, T. Xu, K. Zhao, H. Li, Facile fabrication of Sc-BiOBr photocatalyst immobilized on palm bark with enhanced visible light photocatalytic performance for estradiol degradation, *J. Phys. Chem. Solids.* 130 (2019) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.02.028>.

## Apéndices

### A.- Cuantificación y disposición de los residuos generados

Los residuos generados durante la realización de este proyecto se cuantificaron y dispusieron de acuerdo con sus características fisicoquímicas. Para ello, se utilizaron los recipientes proporcionados por el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, quienes llevan a cabo las labores de almacenaje y la disposición final de los residuos.

**Tabla A. 1.** Estimación de los residuos generados durante el desarrollo de este trabajo

Tipo de residuo	Cantidad	Colector
<b>ETAPA I</b>		
Membranas de celulosa con SST	24 piezas	Basura industrial
Cartuchos SPE	36 piezas	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Diclorometano	500 mL	D
Metanol	700 mL	C
Acetona	250 mL	C
Guantes de nitrilo	60 piezas	Basura industrial
Jeringas	40 piezas	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Pipetas de transferencia	50 piezas	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Puntas para micropipeta 1mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas

Puntas para micropipeta 0.25 mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
<b>ETAPA II</b>		
Residuos de síntesis (Etilenglicol, CTAB)	4.5 L	D
Etanol absoluto	4 L	C
Muestras digeridas para AAS	600 mL	A
Residuos experimentos fotocatalíticos (BPA y subproductos)	7 L	E orgánico
Fase móvil para HPLC (agua-acetonitrilo, 60:40)	6 L	C
Residuos de TOC	1.2 L	E orgánico
Guantes de nitrilo	40 piezas	Basura industrial
Puntas para micropipeta 1mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Puntas para micropipeta 0.25 mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
<b>ETAPA III</b>		
Residuos experimentos fotocatalíticos, adsorción, fotólisis y reúso (mezcla de DE y subproductos)	4 L	E orgánico
Fase móvil (agua- acetonitrilo)	6 L	C
Residuos de TOC	600 mL	E orgánico
Residuos del análisis de toxicidad	100 mL	E orgánico

Residuos de ICP-OES y IC	800 mL	A
Guantes de nitrilo	40 piezas	Basura industrial
Puntas para micropipeta 1mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Puntas para micropipeta 0.25 mL	1 caja (96 piezas)	Plástico impregnado con sustancias peligrosas

### **Clasificación de colectores:**

**Colector A:** Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas.

**Colector B:** sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.

**Colector C:** Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos. no halogenados.

**Colector D:** Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados.

**Colector E orgánico:** Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.

**Colector E inorgánico:** Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico.

**Vidrio Impregnado con Sustancias Peligrosas:** Contenedores o Frascos vacíos de vidrio que contuvieron reactivos o residuos peligrosos. Contenedor o Frasco que haya sido quebrado y contuvieron reactivos o residuos peligrosos

**Plástico Impregnado con Sustancias Peligrosas:** Contenedores vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos. Frascos vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos.

**Basura Industrial:** Arena o diaper (sanitas, papel, magitel) impregnado con residuos peligrosos. Absorbente que se utilizan para contener derrames. Guantes de plástico y látex.

## B.- Productos derivados de tesis

### ➤ Publicaciones indexadas

1. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., González-Juárez, E., & Villanueva-Rodríguez, M. (2020). Synthesis of Fe–BiOBr–N by microwave-assisted solvothermal method: Characterization and evaluation of its photocatalytic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123, 105499. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105499>. Impact Factor JCR (2021): 3.927
2. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, J. L., Saldarriaga-Noreña, H. A., Murillo-Tovar, M. A., Hinojosa-Reyes, L., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: The role of water quality parameters. *Environmental Pollution*, 269, 116223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116223>. Impact Factor JCR (2021): 8.071
3. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, J. L., Montalvo-Herrera Teresa J., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Efficient photocatalytic removal of four endocrine-disrupting compounds using N-doped BiOBr catalyst under UV-Vis radiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (In press). Impact Factor JCR (2021): 5.909
4. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, J. L., Saldarriaga-Noreña H.A., Murillo-Tovar M.A., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Ecological risk assessment associated with five endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants from Monterrey, Mexico. (Enviado a la revista *Environmental Science and Pollution Research*).



➤ **Publicaciones arbitradas**

1. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, JL., & Villanueva-Rodríguez, M. (2020). Microwave synthesis of BiOBr-N and evaluation of its photocatalytic activity under visible radiation. *4to Congreso Nacional de Investigación Interdisciplinaria*. 1era edición. Ciudad de México. ISBN: 978-958-771-986-4
2. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, JL., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Avances en la regulación ambiental de los contaminantes emergentes en agua, revisión de cinco disruptores endocrinos. *Magazine Aguas Latinoamérica, Año 4, No. 21, (in press)*

➤ **Participación en congresos**

1. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, JL., Maya-Treviño, ML., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Photocatalytic Removal of Four Endocrine-Disrupting Compounds Using N-doped BiOBr Under Simulated Solar Irradiation. *4to Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación*. Bogotá, Colombia. 14–16 de abril del 2021. **Presentación: oral.**
2. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, JL., & Villanueva-Rodríguez, M. (2020). Microwave synthesis of BiOBr-N and evaluation of its photocatalytic activity under visible radiation. *4to Congreso Nacional de Investigación Interdisciplinaria*. Ciudad de México, 28–30 de octubre del 2020. **Presentación: oral.**
3. **López-Velázquez, K.,** Guzmán-Mar, JL., Maya-Treviño, ML., Ruiz-Ruiz, EJ., & Villanueva-Rodríguez, M. (2019). Degradación fotocatalítica de bisfenol A en medio acuoso utilizando BiOBr sintetizado vía microondas. *V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde*, 6 al 8 de septiembre de 2019. Monterrey, N.L., México. **Presentación: oral.**

## **C.- Resumen autobiográfico**

### **M.C. Khirbet López Velázquez**

Nacido el 08 de enero de 1992 en Unión Juárez, Chiapas, México.

Hijo de Eugenio López Pérez y Adela Velázquez Morales.

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental, UANL.

#### **Formación:**

- Ingeniero Químico por Instituto Tecnológico de Tapachula, Tecnológico Nacional de México (2015).
- Maestro en Ciencias en Recursos Naturales y Desarrollo Rural, orientación en Biotecnología Ambiental, El Colegio de la Frontera Sur (2018).

#### **Experiencia profesional:**

- Profesor de ciencias básicas en la Escuela de Comercio y Administración América, Tapachula, Chiapas (enero – diciembre 2015).

#### **➤ Publicaciones indexadas**

**López-Velázquez, K., Villanueva-Rodríguez, M., Mejía-González, G., & Herrera-López, D.** (2020). Removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and caffeine from wastewater by UASB-Fenton coupled system. *Environmental Technology*, 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1740799>. Impact Factor JCR (2021): 3.247

### ➤ Ponencias

López-Velázquez Khirbet, Guzmán-Mar Jorge L., Villanueva-Rodríguez Minerva. “Determinación de disruptores endocrinos en cuatro plantas de tratamiento de agua residual en el Área Metropolitana de Monterrey”. Sesión Técnica de la Sociedad Mexicana de Aguas. Febrero 2019.

López-Velázquez Khirbet. “Procesos Avanzados de Oxidación aplicados en la degradación de contaminantes emergentes” 5° simposio de ingeniería e informática. 21° Semana Nacional de Ciencia y Tecnología. Instituto Tecnológico de Tapachula, 2014.

### ➤ Participación en congresos

Oral: López-Velázquez Khirbet, Guzmán-Mar Jorge Luis, Maya-Treviño M. de Lourdes, Villanueva-Rodríguez Minerva. Photocatalytic Removal of Four Endocrine-Disrupting Compounds Using N-doped BiOBr Under Simulated Solar Irradiation. 4to Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación. Bogotá, Colombia. 14–16 de abril del 2021.

Oral: López-Velázquez Khirbet, Guzmán-Mar Jorge Luis, Villanueva-Rodríguez Minerva. Síntesis de BiOBr-N vía microondas y evaluación de su actividad fotocatalítica bajo radiación visible. 4to Congreso Nacional de Investigación Interdisciplinaria. 28-30 de octubre de 2020.

Oral: López-Velázquez Khirbet, Guzmán-Mar Jorge Luis, Ruiz-Ruiz Edgar Jocsán, Maya-Treviño María de Lourdes, Villanueva-Rodríguez Minerva. Degradación fotocatalítica de bisfenol A en medio acuoso utilizando BiOBr sintetizado vía microondas. V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde. Universidad Autónoma de Nuevo León. 4-6 de septiembre 2019.

López-Velázquez, K., Mejía-González, G., Villanueva-Rodríguez, M., & Herrera-López, D. Sistema biológico-oxidativo (UASB-Fenton) para la remoción de cafeína en agua residual. 1er Congreso Internacional de NanoBioingeniería. Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN) UANL. Monterrey, Nuevo León. Noviembre 2018. **Presentación: cartel.**

López-Velázquez, K., Mejía-González, G., Villanueva-Rodríguez, M., & Herrera-López, D. Evaluación del sistema acoplado UASB-Fenton para la remoción del 17 $\alpha$ -etinilestradiol y la cafeína en agua residual. Cuarto Coloquio de Doctorado, El Colegio de la Frontera Sur. Agosto 2017. **Presentación: oral.**

López-Velázquez, K., García-Cruz, AC., Gutiérrez-Hernández, RF., Nájera-Aguilar, HA. “Degradación electroquímica de la molécula del metamisol sódico en medio acuoso” 4th IWA México Young wáter Professionals Conference 2015. Abril del 2015. Guanajuato, Gto. México. **Presentación: cartel.**

López-Velázquez, K., Gutierrez-Hernández, RF., Nájera-Aguilar, HA., Rodiles-Cruz, NC, García-Cruz, AC, Herrera-López, D. “Degradación electroquímica de la molécula de Metamisol sódico en medio acuoso”. 2do Congreso Nacional de Ing. Ambiental e Ing. Química. Tapachula, Chiapas, del 11 al 13 de noviembre del 2015. **Presentación: oral.**

➤ **Asociaciones a las que pertenece**

Miembro de la Sociedad Mexicana de Aguas, A.C. (Septiembre 2019 - presente).

Miembro del Comité de Jóvenes Líderes de la Asociación Latinoamericana de Desalación y Reúso del Agua. (Diciembre 2020 – presente).